

Synthese und Reaktivität von Diamiden der s-Block-Metalle

D I S S E R T A T I O N

Zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. Steffen Ziemann
geboren am 13.06.1988 in Magdeburg

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Westerhausen,
Institut für Anorganische und Analytische Chemie, FSU Jena

Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Heinze,
Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, FSU Jena

Datum der Verteidigung: 18.01.2019

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei Prof. Dr. Matthias Westerhausen bedanken, der mich durch seine stete Diskussionsbereitschaft hervorragend betreut und mir uneingeschränkte wissenschaftliche Freiheit gewährt hat. Ihm danke ich weiterhin für die Anfertigung des Erstgutachtens. Für die Anfertigung des Zweitgutachtens bedanke ich mich bei Prof. Dr. Thomas Heinze.

In unzähligen fachlichen Belangen war auch Dr. Sven Krieck ein stets kritischer als auch geduldiger Ansprechpartner und Korrekturleser, wofür ich ihm hiermit meinen Dank aussprechen möchte. Darüber hinaus danke ich Dr. Helmar Görls für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, Florian Reinhardt für die Aufnahme der EPR-Spektren sowie Dr. Wolfgang Poppitz, Sigrid Schönau und Monika Heineck für die Aufnahme der Massenspektren. Der NMR-Abteilung, bestehend aus Dr. Peter Bellstedt, Bärbel Rambach, Friederike Pielenz und Gabriele Sentis, gilt aufgrund der stets unproblematischen Durchführung und freundlichen Beratung bzgl. unzähliger NMR-Messungen mein herzlicher Dank.

Meinen Kollegen Stephan Härtling und Diana Kalden danke ich sehr für das Korrekturlesen meiner Arbeit und für die stets entspannten sowie oftmals sehr ausgedehnten Feierabende. An solchen und an der generell sehr freundlichen, anregenden Arbeitsatmosphäre hatten auch Frieder Mohr, Ralf Mede und Fadi Younis einen entscheidenden Anteil. Vielen Dank dafür! Weiterhin danke ich der gesamten Arbeitsgruppe für den angenehmen, kollegialen Umgang miteinander als auch für die gemeinsamen Ausflüge, zu denen man sich durchaus auch über nicht akademische Themen austauschen konnte.

Meine tiefe Dankbarkeit gilt nicht zuletzt meiner Familie und all meinen Freunden, die mich stets durch nicht einfache, jedoch überwiegend schöne Zeiten während der letzten Jahre begleitet haben.

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	XIV
Abkürzungsverzeichnis	XVI
1. Einleitung	1
1.1 Organometall- und Koordinationsverbindungen der s-Block-Metalle	7
1.1.1 Historischer Kontext	7
1.1.2 s-Block-Metallamide	9
1.2 Hydroaminierung	16
1.2.1 s-Block-Metall-katalysierte Hydroaminierung	21
1.3 Motivation	26
2. Ergebnisse und Diskussion	27
2.1 Bis(aryl)-verbrückte Iminomethylphenolate der s-Block-Metalle	27
2.2 N-Alkyl-Phenylendiamide	39
2.2.1 N,N'-Bis(neopentyl)-1,2-diaminobenzen	40
2.2.2 Weitere N-Alkyl-Substitutionen	58
2.3 N-Aryl-Phenylendiamide	67
2.3.1 N,N'-Diphenyl-1,2-diaminobenzen	67
2.3.2 N-Phenyl-N'-mesityl-1,2-diaminobenzen	76
2.4 N-Aryl-Ethylendiamide	81
2.4.1 Dikalium-Bisamide des 1,2-Dianilinoethans	81
2.4.2 Calcium-Bisamide des 1,2-Dianilinoethans	86
2.4.3 Kalium-Calciate des 1,2-Dianilinoethans	94
2.5 N-Alkyl-Ethylendiamide	101

2.6	Hydroaminierungsreaktionen	102
2.6.1	Hydroaminierung von Diinen mit Diaminen	102
2.6.2	Isomerisierungen der 2:1-Addukte	124
2.6.3	Weitere Amin-Substrat-Kombinationen	127
3.	Zusammenfassung	129
4.	Experimenteller Teil	137
4.1	Synthese der Iminomethylphenolate	138
4.1.1	NMR-Spektroskopische Daten zu 2,2'-Bis(salicylidenamino)-4,4'- dimethyl-1,1'-biphenyl (1)	138
4.1.2	Synthese von Dikalium-2,2'-bis(2-oxidobenzylidenamino)-4,4'- dimethyl-1,1'-biphenyl (2)	138
4.1.3	NMR-Spektroskopische Daten zu 2,2'-Bis(3-methoxysalicyliden- amino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (3)	139
4.1.4	Synthese von Dikalium-2,2'-bis(2-oxido-3-methoxyben- zylidenamino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (4)	140
4.2	Synthese der s-Block-Metall-Amide	142
4.2.1	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(neopentyl)-1,2-diaminobenzen (5):	142
4.2.2	Synthese von $[(\text{thf})\text{K}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(NH-CH}_2t\text{-Bu)-2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}\}]$ (6a):	143
4.2.3	Synthese von $[(\text{thp})_2\text{K}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(NH-CH}_2t\text{-Bu)-2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}\}]$ (6b):	143
4.2.4	Synthese von $[(\text{thf})_2\text{LiK}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}_2\}]$ (7):	144
4.2.5	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-diaminobenzen (8):	145
4.2.6	Synthese von 1,2-Phenylene- <i>N,N'</i> -bis(2,4,6-trimethylbenzyl)- diaminoboran (9)	146

4.2.7	Synthese von $[(\text{thf})\text{KOB}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-CH}_2\text{Mes)}_2\}]_2$ (10):.....	147
4.2.8	NMR-Spektroskopische Daten zu N,N' -Bis(trimethylsilyl)-1,2-diaminobenzen (11):.....	147
4.2.9	NMR-Spektroskopische Daten zu N,N' -Diphenyl-1,2-diaminobenzen (12):.....	148
4.2.10	Synthese von $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (13):	148
4.2.11	Synthese von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]_2$ (14):	149
4.2.12	Synthese von N -Phenyl- N' -mesityl-1,2-diaminobenzen (15):	149
4.2.13	Synthese von $[(\text{thf})\text{K}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(N-Ph)-2-(N'-Mes)}\}]$ (16):.....	150
4.2.14	Spektroskopische Daten zu 1,2-Dianilinoethan (17):	151
4.2.15	Synthese von $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (18):	151
4.2.16	Synthese von $[\{(18\text{c}6)\text{K}\}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (19):.....	152
4.2.17	Herstellung einer Stammlösung von $[(\text{thf})_n\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (SL1):.....	153
4.2.18	Synthese von $[(\text{thf})_{2,5}\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]_2$ (20):.....	154
4.2.19	Synthese von $[(\text{hmteta})\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (21):.....	154
4.2.20	Synthese von $[(18\text{c}6)\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (23):.....	155
4.2.21	Synthese von N,N' -Bis(pivaloyl)-1,2-diaminoethan (25):.....	156
4.2.22	Synthese von N,N' -Bis(neopentyl)-1,2-diaminoethan (26):.....	157
4.3	Durchführung der Hydroaminierungen	158
4.3.1	Herstellung einer Stammlösung der Calciat-Mischung (SL2): ..	158
4.3.2	Synthese von 1,4,5,8,9,12-Hexaphenyl-5,8-diazadodeca-(Z,Z)-3,9-dien-1,11-diin (Z,Z -27):	158
4.3.3	Vorgehensweise zur Kristallisation von 1,4,5,8,9,12-Hexaphenyl-5,8-diazadodeca-(E,E)-3,9-dien-1,11-diin (E,E -27):.....	159

5.	Anhang.....	161
6.	Literaturverzeichnis.....	172
	Selbständigkeitserklärung	182

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Hydroelementierung von C=X-Doppelbindungen.	4
Abbildung 2:	Synthesewege zu Erdalkalimetallamiden $\text{Ae}(\text{NR}_2)_2$	11
Abbildung 3:	Gegenüberstellung der Molekülstrukturen von $[\{(\text{thf})_2\text{K}(\mu\text{-N}(i\text{-Pr})\text{Ph})_2\}_2\text{Ca}]^{[76a]}$ (links), und $[\text{K}(\text{thf})\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]_\infty^{[84]}$ (rechts).	14
Abbildung 4:	Inter- vs. intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen oder Alkinen mit sekundären Aminen.	17
Abbildung 5:	Strukturformeln der pharmazeutisch wirksamen Verbindungen Budipin und Procyclidin.	17
Abbildung 6:	Vereinfachte Darstellung einiger Aktivierungsstrategien in der metallkatalysierten Hydroaminierung von Alkenen/ Alkinen mit primären/ sekundären Aminen.	19
Abbildung 7:	Postulierter Katalysecyclus der intramolekularen Hydroaminierung in Aminoalkenen durch Katalysatoren der schweren Erdalkalimetalle.	22
Abbildung 8:	Ausgewählte Beispiele heteroleptischer Hydroaminierungs- Präkatalysatoren der Erdalkalimetalle.	23
Abbildung 9:	Darstellung verschieden substituierter Salen- (2.1A) und 2,2'- Bis(salicylidenamino)-1,1'-biphenyl-Liganden (2.1B).	27
Abbildung 10:	Isomerie in Verbindungen des Typs $[(2.1B)\text{MX}_2]$	28
Abbildung 11:	^1H -NMR-Spektrum des Umsatzes $1 + [(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (400,13 MHz, C_6D_6 , 297 K).	29

Abbildung 12:	Darstellung des oktameren Dikalium-2,2'-bis(2-oxidobenzyliden-amino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl-Komplexes (2) in Valenzstrichschreibweise.....	31
Abbildung 13:	Mesomere Grenzstrukturen des deprotonierten Salicylidenamino-Fragments in 2.	32
Abbildung 14:	^1H -NMR-Spektrum des Umsatzes $\frac{1}{8} 2 + \text{CaI}_2$ (400,13 MHz, C_6D_6 , 297 K).....	33
Abbildung 15:	^1H -NMR-Spektrum des Umsatzes $3 + > 2 \text{ KH}$ (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K).....	35
Abbildung 16:	^1H -DOSY-NMR-Spektrum des Umsatzes $3 + > 2 \text{ KH}$ (400,21 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K).....	35
Abbildung 17:	Vereinfachte Valenzstrichzeichnung von 4 (oben) sowie Darstellung der Anordnung der Liganden um die K_6O_6 -Einheit (unten).....	36
Abbildung 18:	Verschiedene Substitutionsmöglichkeiten symmetrischer, sekundärer 1,2-Diamine.....	39
Abbildung 19:	Molekülstruktur von <i>N,N'</i> -Bis(neopentyl)-1,2-diaminobenzen (5).	41
Abbildung 20:	^1H -NMR-Spektren von 5 in verschiedenen Lösungsmitteln: a) 400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K, b) 400,13 MHz, CDCl_3 , 297 K, c) 400,13 MHz, C_6D_6 , 297 K.	42
Abbildung 21:	Molekülstruktur von $[(\text{thf})\text{K}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(NH-CH}_2t\text{-Bu)-2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}\}]$ (6a) (links) sowie ein Ausschnitt des Koordinationspolymers (rechts).	44

Abbildung 22:	Molekülstruktur von $[(\text{thp})_2\text{K}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(NH-CH}_2t\text{-Bu)-2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}\}]$ (6b, links) sowie ein Ausschnitt aus dem Koordinationspolymer (rechts).	44
Abbildung 23:	Molekülstruktur von $[(\text{thf})_2\text{LiK}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}_2\}]$ (7, links) sowie ein Ausschnitt aus dem Koordinationspolymer (rechts).	47
Abbildung 24:	Mesomere Grenzstrukturen des Dianions in Verbindung 7, welche als Erklärung der Verkürzung der N-(<i>i</i> -C) und der Verlängerung der (<i>i</i> -C)-(<i>i</i> -C) Bindungen im Vergleich zu 5 dienen.	48
Abbildung 25:	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von $[(\text{thf})\text{K}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(NH-CH}_2t\text{-Bu)-2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}\}]$ (6a) (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 299 K).	50
Abbildung 26:	$^1\text{H-NMR-Spektren}$ von $[(\text{thf})\text{K}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(NH-CH}_2t\text{-Bu)-2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}\}]$ (6a) bei unterschiedlichen Temperaturen (600,15 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$).	50
Abbildung 27:	$^1\text{H-NMR-Spektren}$ von $[(\text{thf})_2\text{LiK}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}_2\}]$ (7) bei unterschiedlichen Temperaturen (600,15 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$)..	52
Abbildung 28:	Potentielle Zugangswege zu heterobimetallischen Na/K-Bisamiden.	52
Abbildung 29:	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ der Umsatzes 6a + $[(\text{thf})_4\text{Ca(Ph)I}]$ (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K).	54
Abbildung 30:	Umsetzung des Kaliumamides 6a mit $[(\text{thf})_4\text{Ca(Ph)I}]$ zu 2.2A sowie potentielle Reaktionspfade.	54
Abbildung 31:	$^1\text{H-NMR-Spektren}$ der jeweils abgebildeten Umsätze (jeweils 400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K).	56

Abbildung 32:	Umsetzung des Diamins 5 mit $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ zu 2.2A sowie potentielle Reaktionspfade.....	56
Abbildung 33:	Überlagerung des IR-Spektrums des durch den abgebildeten Ansatz erhaltenen Feststoff (schwarz, inert) mit dem IR-Spektrum des Diamins 5 (rot).	57
Abbildung 34:	Gegenüberstellung von ^1H -NMR-Spektren von 9: a) 600,15 MHz, C_6D_6 , 298 K. b) 400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K.....	59
Abbildung 35:	^{11}B -NMR-Spektrum von 9 (192,55 MHz, C_6D_6 , 298 K).....	60
Abbildung 36:	IR-Spektrum von 9.....	61
Abbildung 37:	Molekülstruktur von $[(\text{thf})\text{KOB}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-CH}_2\text{Mes)}_2\}]_2$ (10)..	63
Abbildung 38:	^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})\text{KOB}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-CH}_2\text{Mes)}_2\}]_2$ (10) (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K).....	64
Abbildung 39:	Gegenüberstellung des ^1H -NMR-Spektrums von 11 (a, 400,13 MHz, C_6D_6 , 297 K) mit dem des Umsatzes $11 + > 2 \text{ KH}$ (b, 400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K).....	65
Abbildung 40:	Molekülstruktur von $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (13, links) sowie ein Ausschnitt aus dem Koordinationspolymer (rechts).	68
Abbildung 41:	Vergleich der Festkörperstruktur von 13 mit denen anderer Dikalium-Bisamide.....	69
Abbildung 42:	EPR-Spektrum einer 3,7 mM Lösung von 13 in THF, die das Radikal 2.3A enthält.....	70

Abbildung 43:	^1H -NMR-Spektren (Arylbereich) von 12 (a) und der abgebildeten Reaktionsansätze (c) und (b) (jeweils 400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K).	71
Abbildung 44:	Überlagerung des IR-Spektrums des durch Transaminierung erhaltenen gelben Feststoff (schwarz, inert) mit dem IR-Spektrum desselben Stoffes nach Hydrolyse an Luft (rot).	72
Abbildung 45:	Molekülstruktur von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]_2$ (14).	74
Abbildung 46:	Molekülstruktur von $[(\text{thf})\text{K}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(N-Ph)-2-(N-Mes)}\}]$ (16) (oben) sowie ein Ausschnitt aus dem Koordinationspolymer (unten).	79
Abbildung 47:	^1H -NMR-Spektren einer Lösung von 16 bei unterschiedlichen Temperaturen (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$).	77
Abbildung 48:	Molekülstruktur von $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (18, links) sowie ein Ausschnitt aus dem Koordinationspolymer (rechts).	82
Abbildung 49:	Vergleich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 1,2-Dianilinoethan (17) und $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (18).	83
Abbildung 50:	Molekülstruktur von $[(18\text{c}6)_2\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (19).	84
Abbildung 51:	^1H -NMR-Spektren von $[(18\text{c}6)_2\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (19), $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (18) und 1,2-Dianilinoethan (17).	85
Abbildung 52:	Molekülstruktur von $[(\text{thf})_5\text{Ca}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]_2$ (20).	87
Abbildung 53:	^1H -NMR-Spektrum und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_5\text{Ca}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]_2$ (20).	88
Abbildung 54:	Molekülstruktur von $[(\text{hmteta})\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (21).	89

Abbildung 55:	Molekülstruktur von <i>cis</i> -[(hmteta)CaI ₂] (22).	90
Abbildung 56:	¹ H-NMR-Spektren von [(hmteta)Ca{C ₂ H ₄ -1,2-(N-Ph) ₂ }] (21), [(thf) ₅ Ca ₂ {C ₂ H ₄ -1,2-(N-Ph) ₂ }] ₂ (20) und 1,2-Dianilinoethan (17).	91
Abbildung 57:	Molekülstruktur von [(18c6)Ca{C ₂ H ₄ -1,2-(N-Ph) ₂ }] (23).	93
Abbildung 58:	Reaktionswege KC1 und KC2 zur Synthese von Kalium-Calciaten des Typs K ₂ [Ca{C ₂ H ₄ -1,2-(N-Ph) ₂ }] · n thf (2.4A).....	94
Abbildung 59:	¹ H-NMR-Spektren der Metallamide [(thf) ₃ K ₂ {C ₂ H ₄ -1,2-(N-Ph) ₂ }] (18) und [(thf) ₅ Ca ₂ {C ₂ H ₄ -1,2-(N-Ph) ₂ }] ₂ (20) sowie der Reaktionslösungen von “KC1“ bzw. “KC2“.....	95
Abbildung 60:	H,H-COSY-NMR-Spektrum des Reaktionsansatzes KC2 (400,13 MHz, [D ₈]THF, 297 K).....	96
Abbildung 61:	¹ H-NMR-Spektren des Reaktionsansatzes KC1 bei verschiedenen Temperaturen (400,13 MHz, [D ₈]THF).....	96
Abbildung 62:	Molekülstruktur von [{(thf) ₃ K} ₂ Ca ₄ {C ₂ H ₄ -1,2-(N-Ph) ₂ }] ₄ (μ ₄ -O)] (24) (oben) sowie eine schematische Darstellung des Moleküls zur Klärung der Ligandenbezeichnungen (unten).....	97
Abbildung 63:	Denkbare Produkte der Hydroaminierung von 1,4-Diphenyl-1,3- butadiin mit 1,2-Dianilinoethan in Abhängigkeit der Stöchiometrie.	103
Abbildung 64:	Vergleich der chemischen Verschiebungen der Alkenylprotonensignale von <i>E</i> - und <i>Z</i> -1,4-Diphenyl-1-(<i>N</i> - methylanilino)but-1-en-3-in (<i>E</i> - bzw. <i>Z</i> -2.6A) mit denen in <i>E</i> - bzw. <i>Z</i> -1:1 (jeweils in [D ₈]THF). ^[131]	105

Abbildung 65:	Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums der Reaktionslösung Rkt.29 (inert) (600,15 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K).	106
Abbildung 66:	H,H-COSY -NMR-Spektrum der Reaktionslösung Rkt.29 (inert) (600,15 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K).....	106
Abbildung 67:	Bildung verschiedener DAE-Diin-Addukte unterschiedlicher Zusammensetzung bei Verwendung einer 1:1-Stöchiometrie. ..	107
Abbildung 68:	Gegenüberstellung des ^1H -NMR-Spektrums (Arylbereich) nicht reagierter Edukte mit dem ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung Rkt.29 (aufgearbeitet).	107
Abbildung 69:	Molekülstruktur von 1,4,5,8,9,12-Hexaphenyl-5,8-diazadodeca- (Z,Z)-3,9-dien-1,11-diin (Z,Z -27).	108
Abbildung 70:	Gegenüberstellung des ^1H -NMR-Spektrums von Z,Z -27 mit dem ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung Rkt.29 (inert).	109
Abbildung 71:	^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches Rkt. 30 nach 2 h (a) und nach 5 d und 21 h Rühren bei RT (b).	111
Abbildung 72:	Zeitabhängige Veränderung der relativen Anteile der Edukte und Produkte in Reaktion 30.....	112
Abbildung 73:	^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösung Rkt.31 zu unterschiedlichen Zeiten.	114
Abbildung 74:	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung Rkt.31 zu unterschiedlichen Zeiten.	115
Abbildung 75:	Schematische Darstellung verschiedener Wege der Dimerisierung von Diinen über 1,2-Diethinylcyclobutadien.	116

Abbildung 76:	Molekülstruktur von 1,4,5,8,9,12-Hexaphenyl-5,8-diazadodeca- (<i>E,E</i>)-3,9-dien-1,11-diin (<i>E,E</i> -27).....	118
Abbildung 77:	Plausible Katalysezyklen zur Calcium-vermittelten Bildung von Diin-Diamin-Addukten verschiedener Zusammensetzung.....	121
Abbildung 78:	Denkbare Reaktionspfade zur Entstehung des <i>Z</i> -Isomers von <i>N</i> -(Diphenylbut-1-en-3-in-1-yl)-dianilinoethan <i>Z</i> -1:1.....	123
Abbildung 79:	Ausgewählte Bereiche von ¹ H-NMR-Spektren einer Probe von <i>Z,Z</i> -27 nach unterschiedlicher Lagerungsdauer <i>t</i> an Tageslicht bei RT.....	124
Abbildung 80:	Zeitabhängige Änderung der relativen Anteile der Diastereomere von 27 unter Lagerung an Tageslicht in verschiedenen Lösungsmitteln.....	125
Abbildung 81:	Isomerisierung von <i>Z,Z</i> -27 unter Ausschluss von Licht als auch nach Entfernen des Lichtschutzes (bei <i>t</i> = 407 h).	126
Abbildung 82:	Synthese von Dikalium-Iminomethylphenolaten.....	129
Abbildung 83:	Synthese von Kalium- und Magnesium-Bisamiden auf Grundlage <i>N</i> -Aryl-substituierter 1,2-Phenylendiamine.	131
Abbildung 84:	Synthese der Kalium-Aminoamide 6a und 6b sowie die darauffolgende Lithiierung zum heterobimetallischen Derivat 7.	132
Abbildung 85:	Darstellung von 1,2-Ethylendiamiden des Kaliums und des Calciums.	133
Abbildung 86:	Qualitativer Reaktionsverlauf der Kalium-Calciat-vermittelten Hydroaminierung von 2 eq 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin mit 1 eq 1,2-Dianilinoethan.....	135

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Verbindung 6a-b und 7 verglichen mit Literaturbeispielen....	48
Tabelle 2:	Vergleich von NMR- und IR-spektroskopischen Daten einiger Diaminoborinsäuren mit denen von 9.....	61
Tabelle 3:	Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Verbindung 13 und 14 im Vergleich mit Literaturbeispielen. .	75
Tabelle 4:	^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten von Dianilinoethan (17), $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (18), $[(18\text{c}6)_2\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (19), $[(\text{thf})_5\text{Ca}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}_2]$ (20) und $[(\text{hmteta})\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (21) [ppm]..	91
Tabelle 5:	Vergleich mittlerer Bindungslängen [pm] sowie Winkel [°] der Verbindungen 18, 19, 20, 21, 23 und 24 mit denen anderer homoleptischer Amide als auch Kalium-Calciate (L = Koligand).	99
Tabelle 6:	Zuordnung der Signale der 1:1-Addukte im ^1H -NMR-Spektrum Abbildung 65.	106
Tabelle 7:	Berechnung der relativen Anteile der Reaktionspartner in Reaktion 30 auf Grundlage von Abb. 71 (b).....	111
Tabelle 8:	Hydroaminierung von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin mit 1,2-Dianilinoethan unter verschiedenen Reaktionsbedingungen und verschiedenen Katalysatoren.	119

Tabelle 9:	Zuordnung der Signale und Berechnung der Anteile der verschiedenen Isomere von 27 am Beispiel von ^1H -NMR-Spektrum d) in Abbildung 79.	125
------------	---	-----

Abkürzungsverzeichnis

18c6	-	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
A	-	Alkalimetall
Ac	-	Acetyl
Ad	-	Adamantyl
Ae	-	Erdalkalimetall
Alk	-	Alkyl
Ar	-	Aryl
BDD	-	Butadiendiid
ber	-	berechnet
br	-	breit (NMR)
Bz	-	Benzyl
cat	-	Katalysator
Cy	-	Cyclohexyl
d	-	Dublett
δ	-	chemische Verschiebung
DAE	-	1,2-Dianilinoethan
dba	-	Dibenzylidenacetone
DC	-	Dünnschichtchromatographie
dd	-	Doppeldublett
diox	-	1,4-Dioxan
Dipp	-	2,6-Diisopropylphenyl
DME	-	1,2-Dimethoxyethan
DPB	-	1,4-Diphenyl-1,3-butadiin
dppm	-	Bis(diphenylphosphino)methan
E	-	Element
EI	-	Electron Impact Ionization
eq	-	Äquivalent(e)

ESI	-	Electrospray Ionization
Et	-	Ethyl
gef	-	gefunden
HA	-	Hydroaminierung
HMTETA	-	<i>N,N,N',N'',N''',N'''</i> -Hexamethyltriethylentetraamin
I	-	Integral (¹ H-NMR), Intensität
<i>i</i>	-	ipso
<i>i</i> -Pr	-	Isopropyl
IR	-	Infrarot(spektroskopie)
ⁿ <i>J</i> _{X,Y}	-	Kopplungskonstante <i>J</i> von Atom X mit Y über n Bindungen
KZ	-	Koordinationszahl
L	-	Koligand
Lit.	-	Literatur
M	-	Molpeak, mol/L
m	-	Multiplett (NMR), medium (IR)
<i>m</i>	-	meta
Me	-	Methyl
MS	-	Massenspektrometrie
n.a.	-	nicht angegeben
n.b.	-	nicht beobachtet
<i>n</i> -Bu	-	<i>n</i> -Butyl
NMR	-	Nuclear Magnetic Resonance
<i>o</i>	-	ortho
oz. tr.	-	Feinunze (31,1035 g)
<i>p</i>	-	para
Ph	-	Phenyl
Phn	-	Phenanthryl
PMDETA	-	<i>N,N,N',N'',N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
ppm	-	parts per million
R	-	(organischer) Rest

$r_{I,n}(E)$	-	Ionenradius des Elements E in der Koordinationszahl n
<i>rac</i>	-	racemisch
Rkt	-	Reaktion
RSA	-	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse
RT	-	Raumtemperatur
s	-	Singulett (NMR), strong (IR)
SPhos	-	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
t	-	Triplett
<i>t</i> -Bu	-	tert.-Butyl
THF	-	als Lösungsmittel verwendetes Tetrahydrofuran
thf	-	koordiniertes Tetrahydrofuran
THP	-	als Lösungsmittel verwendetes Tetrahydropyran
thp	-	koordiniertes Tetrahydropyran
TMEDA	-	<i>N,N</i> -Tetramethylethylendiamin
TMP	-	als Lösungsmittel verwendetes 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
tmp	-	koordiniertes 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
TMS	-	Trimethylsilyl
Tripp	-	2,4,6-Triisopropylphenyl
TT	-	Tieftemperatur
vs	-	very strong (IR)
vw	-	very weak (IR)
w	-	weak (IR)
X	-	(prozentualer) Anteil
Z_{Ar}	-	Mittelpunkt der Fläche, die durch die C_6H_n -Einheit eines Aryl-Substituenten aufgespannt wird (Zentroid)

1. Einleitung

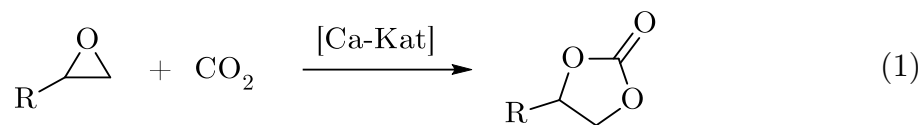
Die rasante Bevölkerungszunahme seit dem Beginn des 20. Jahrhunderts stellt die Menschheit vor immer größere Herausforderungen. Aus dem fortwährend steigenden Lebensstandard in großen Teilen der Welt resultiert, neben sozialen Ungleichgewichten, eine immer stärker hervortretende Distanz zwischen Mensch und Natur, welche sich z.B. in der bequemen wie unbedachten, massenhaften Nutzung fossiler Rohstoffe für nahezu alle Bereiche des täglichen Lebens äußert. Es sind Produkte wie Verpackungsmaterialien, Kraftstoffe, Kosmetikartikel, Polstermöbel, Textilien, Reinigungsmittel und viele andere mehr, deren breite gemeinsame Basis das Erdöl darstellt. Laut dem deutschen Verband der Chemischen Industrie wurden 2015 dort rund 397 Mio t fossile Rohstoffe wie Erdöl, Erdgas und Kohle umgesetzt, wobei ein Großteil dessen für Kraftstoffe und zur Energieerzeugung genutzt werden.^[1] Die schwindenden Vorkommen als auch die schlechte Abbaubarkeit der aus Erdöl resultierenden Gebrauchsprodukte wird mehr und mehr zum Problem. Die Folgen für Mensch und Natur sind vielfältig; sie reichen von wachsenden sozialen Ungleichheiten zwischen Schwellen- und Industrieländern über Umweltverschmutzungen bis hin zur massenhaften Produktion von Treibhausgasen und der damit verbundenen Beeinflussung des Klimawandels. Diese Zusammenhänge entzogen sich jedoch lange Zeit dem Großteil der Konsumenten solcher Produkte und so ist es nicht verwunderlich, dass sich unbeachtet und ohne merklichen gesellschaftlichen Anstoß eine übermäßige „Verschwendung“ natürlicher Ressourcen etabliert hat. Jedoch ist diese Thematik in den vergangenen 50 Jahren immer stärker in den Fokus des öffentlichen Interesses gerückt und führte zu einem großflächigen Umdenken z.B. in Politik, Wissenschaft und Technik. Die Verankerung neuer Denkansätze in vielen Industriezweigen verhalf auch der Chemie zu einer wachsenden Nachhaltigkeit, welche sich im Begriff *Green Chemistry* (geprägt durch die US-amerikanische Naturschutzbehörde EPA, welche 1993 das „U.S. Green Chemistry Program“ veröffentlichte) auf treffende Weise widerspiegelt. Ihr zugrunde

liegt u.a. die Nutzung regenerativer Energiequellen und Rohstoffe, die Minimierung des Einsatzes gefährlicher bzw. toxischer Reagenzien und Lösungsmittel, die Vermeidung von Abfällen und der Einsatz atomökonomischer Verfahren. Durch die Pionierarbeiten von ANASTAS und WARNER wurden 12 Prinzipien einer nachhaltigen Chemie etabliert, welche bis heute eine wichtige weltweite Grundlage für forschende und produzierende Unternehmen als auch in der Ausbildung und Lehre darstellen:^[2]

1. Abfall- bzw. Nebenprodukt-Prävention
2. Atomeffizienz
3. Ungefährliche chemische Synthesen
4. Design von sicheren Materialien
5. Einsatz ungefährlicher und ungiftiger Reagenzien bzw. Lösungsmittel
6. Energieeffizienz
7. Nutzung erneuerbarer Rohstoffe
8. Vermeidung von Derivatisierungen
9. Bevorzugung katalytischer statt stöchiometrischer Verfahren
10. Biologischer Abbau chemischer Produkte
11. Prozessinterne Echtzeitanalyse
12. Sicherheit durch Unfallprävention

Anfänge des Umsetzens dieser Prinzipien lassen sich in diversen Chemiezeigen erkennen. Zum einen wird der Ersatz von fossilen durch erneuerbare Rohstoffe in vielfältiger Weise untersucht bzw. bereits praktiziert: Als prominentes Beispiel sei die Synthese von Biodiesel aus Pflanzenölen und von Bioethanol durch Fermentierung von C₅- und C₆-Zuckern genannt.^[3] Letztere können auch durch Zersetzung von Biomasse wie z.B. Lignocellulose erhalten werden, welche nach thermischer bzw. hydrolytischer Spaltung auch zur Produktion von Basischemikalien wie Synthesegas, Alkoholen oder Olefinen dient.^[4] Eine weitere intensiv untersuchte Form der Nutzbarmachung alternativer Kohlenstoffquellen ist der Einsatz von CO₂ als C₁-Baustein. Ein Beispiel ist die Reduktion von Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff.^[5] Unter den verschiedenen Reduktionsstufen ist die Hydrogenierung von

CO₂ zu Methanol^[6] besonders hervor zu heben, da letzteres einige Vorteile bzgl. Lagerung, Handhabung und Reaktivität bietet. Ebenso beschreibt die Calcium-vermittelte Synthese cyclischer Carbonate aus Epoxiden (Reaktion 1) ein aktuelles Verfahren zur Aktivierung von CO₂.



Reaktion 1 folgt als hoch atomökonomische Synthese einem weiteren der oben genannten 12 Prinzipien: Atomökonomie bzw. Atomeffizienz definiert sich als Quotient der Molmasse des Produktes zur Summe der Molmassen aller eingesetzten Edukte. Im oben genannten Beispiel der Addition von CO₂ an Epoxide ist dieser Quotient gleich 1 (bei Außerachtlassen des Katalysators), da sich alle Atome der Ausgangsstoffe im Produkt wiederfinden. Dieser erstmals von TROST aufgegriffene Sachverhalt^[7] zusammen mit dem von SHELDON eingeführten E-Faktor^[8] ($E = \Sigma m_{\text{Abfall}} / \Sigma m_{\text{Produkt}}$) sind wichtige Kenngrößen bezüglich der Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit chemischer Reaktionen. SHELDON zufolge existiert in der chemischen Industrie eine reziproke Proportionalität zwischen einer jährlichen Gesamtproduktion und dem E-Faktor. Das bedeutet, dass z.B. in Erdölraffinerien prozentual weniger Abfall entsteht als in der pharmazeutischen oder feinchemischen Produktion.^[8a] Verständlich wird dies anhand der Produktkomplexität-korrelierten Mehrstufigkeit der Reaktionen in letztgenannten Bereichen. Somit ist die höhere Anzahl stöchiometrischer Reaktionen für die größere Abfall- bzw. Nebenproduktmenge (z.B. unlösliche, nicht wiederverwertbare anorganische Salze) verantwortlich. Daher existiert ein großer Bedarf an der Entwicklung zielgerichteter Reaktionen, welche u.a. eine Minimierung des E-Faktors mit sich bringen. Beispielsweise erfuhr die Produktion von Ibuprofen durch einen von Hoechst Celanese verbesserten Prozess, der zur Halbierung der Synthesestufen führte, eine Steigerung der Atomeffizienz von 40 auf etwa 99 %.^[9] Jedoch stehen die meisten Synthesen dieser Art in ihrer vermeintlichen Einfachheit einer Steigerung der Aktivierungsbarrieren der zu reagierenden Substrate gegenüber. Daher benötigt die überwiegende Anzahl solcher atomeffizienten Insertions- oder Additions-

reaktionen effiziente Reaktionsvermittler. Es verwundert also nicht, dass mittlerweile über 80 % aller chemischen Erzeugnisse auf Grundlage katalytischer Prozesse hergestellt werden^[10] und dass das Interesse an der Entwicklung noch aktiverer und auch umweltschonender Katalysatorsysteme weiterhin ungebrochen ist.

Als wichtiges Beispiel akademisch sowie industriell bedeutsamer Reaktionen mit hoher Atomeffizienz sei hier die katalytische Heterofunktionalisierung bzw. Hydroelementierung ungesättigter Verbindungen erwähnt.^[11] Dabei handelt es sich um die formale Addition der Molekülfragmente E-H an z.B. X-C-Doppel- oder -Dreifachbindungen (X = C, N, O, S). Solche werden als Hydrogenierung (E = H),^[5b, 12] Hydroaminierung (E = N, siehe unten), Hydroalkoxylierung (E = O),^[13] Hydrosilylierung (E = Si),^[14] Hydrophosph(or)anylierung (E = P)^[15] oder Hydrothiolierung (E = S)^[16] bezeichnet (Abbildung 1). Sie führen demnach zur Heteroatom-C Bindungsknüpfung und ermöglichen den Ein- bzw. Umsatz von Silanen, Phosphanen oder Aminen, welche sich im Allgemeinen gegenüber den erwähnten, elektronenreichen Substraten relativ reaktionsträge verhalten. Auch wenig reaktive Alkene und Alkine können inzwischen auf diese Weise funktionalisiert werden.^[11a]

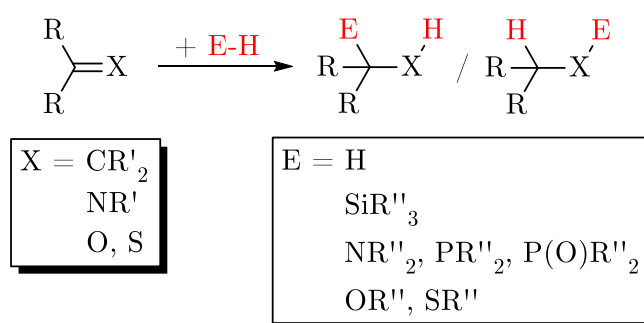


Abbildung 1: Hydroelementierung von C=X-Doppelbindungen.

Insbesondere ist die katalytische Hydroaminierung hervorzuheben, denn in Betracht der großen Vielfalt von Stickstoff-enthaltenden Verbindungen chemischer Erzeugnisse findet sie breite Anwendung. Beispielsweise werden Alkylamine als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Tensiden, Textil- und Flotationshilfsmitteln, Bakteriziden, Korrosions- und Schauminhibitoren, Additiven für Pharmazeutika und Antioxidantien für Fette und Öle genutzt.^[17] Schon in den 50er Jahren des 20. Jhd. finden sich Berichte zur Synthese von Ethylaminen aus Ammoniak und Ethen,^[18] woraufhin sich Untersuchungen zur Verbesserung der Reaktionsbedingungen und Ausbeuten anschlossen. 1990 wurde von der BASF ein Verfahren zur Hydroaminierung von Isobuten mit Ammoniak zur Herstellung von *tert.*-Butylamin patentiert, welches mit einem Zeolith-Katalysator allerdings sehr hohe Temperaturen und Drücke benötigt.^[19] Weitere Patente für verbesserte heterogen-katalysierte Verfahren zur Synthese von Alkylaminen aus Ammoniak und Olefinen folgten.^[17, 20] Doch auch homogen katalysierte Hydroaminierungen gewinnen immer mehr an Bedeutung, da sie weitaus weniger drastische Reaktionsbedingungen benötigen. Eine Vielzahl fest etablierter Syntheserouten nutzt bereits diverse Übergangsmetallkatalysatoren^[21] und auch die Eigenschaften einiger Lanthanoid- und Actinoidmetallionen, als Katalysatorzentrum diese Additionen zu ermöglichen, ist Bestandteil aktueller Untersuchungen.^[22] Allerdings weisen diese Systeme, auf die später noch genauer eingegangen wird, einige nicht zu unterschätzende Nachteile auf. Die relativ hohen Kosten vieler der typischen Katalysatormetalle wie Rhodium, Platin oder Palladium (2017, [US\$/oz. tr.] Rh: 1050, Pd: 860, Pt: 960 bzw. [US\$/mol] Rh: 3475, Pd: 2942, Pt: 6023)^[23] wirken sich nachteilig auf die Wirtschaftlichkeit potentieller Anwendungen aus. Weiterhin ist die weltweite Verfügbarkeit mitunter begrenzt: So konzentrieren sich die Vorkommen von Platin und Palladium auf Südafrika und Russland, wohingegen die Selten-Erd-Metalle fast ausschließlich aus China bezogen werden müssen.^[23-24] Diese Umstände kreieren zudem die Abhängigkeit des Handels von geopolitischen Faktoren. Darüber hinaus besitzen viele Schwermetalle eine nicht zu vernachlässigende Toxizität gegenüber dem menschlichen Organismus, welche bestimmte Anwendungen, bspw. als

Katalysatoren in der Produktion pharmazeutischer Präparate, einschränkt oder mit zusätzlichen Reinigungsschritten verbindet.

Aufgrund der beschriebenen Gegebenheiten und unter Berücksichtigung der Punkte 5 und 7 der *Green Chemistry*-Prinzipien rückt die Suche nach alternativen Katalysatormetallen immer weiter in den Fokus. Ein Resultat hieraus ist, dass die Entwicklung von Organometall- und Koordinationsverbindungen bspw. der s-Block-Metalle in den letzten 30 Jahren einen enormen Aufschwung erfahren hat. Eine herausragende Bedeutung hierbei besitzt Calcium, denn es ist als dritthäufigstes Metall der Erdkruste (3,4 Gew.-%)^[25] weltweit verfügbar, kostengünstig und in hohen Konzentrationen nahezu ungiftig für den Menschen.

Daraus ergibt sich die grundlegende Motivation der vorliegenden Arbeit, welche zum einen die Synthese von Alkoholat- und insbesondere Amid-basierten Komplexverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle zum Gegenstand hat. Zum anderen wird deren Reaktivität und deren Eignung als Katalysatoren in der Hydroaminierung von Alkinen untersucht. In den folgenden Kapiteln wird sowohl auf die historische Entwicklung als auch auf den aktuellen Stand der Forschung in den genannten Themenschwerpunkten eingegangen.

1.1 Organometall- und Koordinationsverbindungen der s-Block-Metalle

1.1.1 Historischer Kontext

Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von Alkali- und Erdalkalimetallorganyle reichen bis in das 19. Jahrhundert zurück. Nachdem WANKLYN^[26] 1858 und SCHORIGIN^[27] 1908 erste Studien zu Natriumalkylen angestellt hatten, veröffentlichten SCHLENK *et al.* 1917 erstmalig die Synthese und Isolierung von Lithium- als auch Natriumalkylen und -phenylen.^[28] Diese wurden durch Transmetallierung von Quecksilberdiorganyle mit Natrium oder Lithium bzw. durch Metall-Metall-Austausch im Falle von Lithiummethyl und -phenyl erhalten. Die dort etablierte Präparationsmethode zur Handhabung dieser äußerst hydrolyseempfindlichen Verbindungen in inerter Stickstoffatmosphäre wurde fortan als SCHLENK-Technik bekannt. Ähnlich verhielt es sich mit den Kaliumverbindungen: Obwohl ABELJANZ bereits 1872 über das Phenylkalium berichtete,^[29] was später zu Kontroversen mit SCHORIGIN^[30] und SCHLENK^[31] führte, veröffentlichten GILMAN *et al.* 1936 die erste fundierte Synthese einer Organokaliumverbindung aus Triphenylmethyllithium und Na/K Legierung.^[32] Die Reaktivitäten der Alkalimetallorganyle $\text{RLi} - \text{RCs}$ wurden ebendort erstmalig verglichen.

Etwa zeitgleich bekannt wurden Organyle der Erdalkalimetalle (Ae): Zwar beschrieb WANKLYN 1866 die erste Synthese des Magnesiumdiethyls aus Natriummethyl, Quecksilber und Magnesium.^[33] Jedoch wurden metallorganische Verbindungen des Magnesiums erst einer breiteren Masse zugänglich, nachdem GRIGNARD 1901 die erste umfassende Studie zu Organyl-Magnesium-Halogeniden anstellte.^[34] Wenig später, 1905, begann BECKMANN mit der Substitution durch das schwerere Homologe Calcium^[35] und von GILMAN *et al.* folgten 1926 zahlreiche Anstrengungen, die schweren Grignard-Homologen näher zu untersuchen und Synthesestrategien

weiterzuentwickeln.^[36] Ab den 50er Jahren des 20. Jhd. wurden, angestoßen durch die Charakterisierung des Ferrocens, auch Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe sowohl des Calciums durch ZIEGLER *et al.*^[37] als auch des Strontiums und Bariums durch FISCHER *et al.* isoliert.^[38] Die erste strukturelle Charakterisierung einer Organometallverbindung der schwereren Erdalkalimetalle gelang ZERGER *et al.* 1974 mit der Isolierung von CaCp_2 .^[39]

Unter all jenen Metallkomplexen mit Ae–C-Bindungen, deren strukturelle Vielfalt und Einsatzmöglichkeiten in diversen Übersichtsartikeln zusammengefasst sind,^[40] waren alleinig die GRIGNARD-Reagenzien lange Zeit von größter synthetischer Bedeutung. Sie finden seit ihrer Entdeckung vor allem durch ihren basischen und nucleophilen Charakter in der modernen Chemie breite Anwendung in stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen.^[41] Dies ist hauptsächlich in der vergleichsweise einfachen Herstellung, bequemen Handhabung und kommerziellen Verfügbarkeit begründet. Die Organyle des Lithiums, Berylliums und Magnesiums besitzen einen, verglichen mit ihren schweren Homologen, hohen kovalenten Bindungsanteil, welcher deren Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wesentlich erhöht. Dagegen weisen die verwandten Organometallverbindungen von Na, K, Ca, Sr und Ba eine schlechtere Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln und höhere Oxo- bzw. Hydrophilien auf, was in dem stärker heteropolaren Bindungscharakter begründet liegt.^[42] Dieser wird hervorgerufen durch das abnehmende Verhältnis Ladung/Größe bei steigender Ordnungszahl [Ionenradien für sechsfach koordinierte Ionen: 0,72 Å (Mg^{2+}), 1,14 Å (Ca^{2+}), 1,32 Å (Sr^{2+}), 1,49 Å (Ba^{2+})].^[43] Auch die hohe Reaktivität einiger Organyle von Ca – Ba, welche mitunter Etherspaltungen initiieren,^[44] wirkt einer breiten Verwendbarkeit entgegen. Hierin zeigt sich nicht zuletzt die große Diskrepanz zwischen den relativ reaktionsträgen Reinmetallen und deren hochreaktiven Organometall- bzw. Komplexverbindungen. Aufgrund dieser Schwierigkeiten und einer bis dato vergleichsweise geringen Anzahl struktureller Charakterisierungen wurde die Organometallchemie der schweren Erdalkalimetalle 1980 noch als schlecht kontrollierbar und unbedeutend angesehen.^[45] Dank einiger verbesserter Methoden zur Metallaktivierung und Stabilisierung der resultierenden

Verbindungen wurden jedoch seitdem bemerkenswerte Fortschritte in der Synthese und Anwendung solcher Substanzen gemacht (s.u.). Doch nicht nur die Synthese und Charakterisierung von Ae–C-Bindungen, sondern auch von Koordinationsverbindungen auf Basis anionischer sowie neutraler Stickstoffliganden war Teil dieses Aufschwungs. Da sich die vorliegende Arbeit mit besonderem Schwerpunkt den Amiden der s-Block-Metalle widmet, wird auf diese im Folgenden näher eingegangen.

1.1.2 s-Block-Metallamide

Zwar sind die Metallamide $M(\text{NH}_2)_n$ der I. ($n = 1$) und II. ($n = 2$) Hauptgruppe seit langem bekannt,^[46] jedoch haben diese aufgrund der nahezu nicht vorhandenen Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln keine herausragende Bedeutung für die Koordinationschemie erlangt. Demgegenüber eignen sie sich z.B. als Metallierungsreagenzien, wobei die Entstehung gasförmigen Ammoniaks die Triebkraft darstellt. Wie bereits erwähnt, wächst der salzartige Charakter der Metallamide mit steigender Größe des Kations^[47] und auch die in gleiche Richtung steigende kinetische Labilität der resultierenden Komplexe (bei gleichbleibenden Liganden) stellt gewisse Anforderungen bezüglich deren Stabilisierung. Solche kann zum einen durch die koordinative Absättigung des Metallions mit neutralen (chelatisierenden) Koliganden wie bspw. DME, TMEDA, PMDETA, HMTETA erfolgen als auch durch die Wahl sperriger anionischer Liganden.^[42b, 48] Einen solchen stellt bspw. das Bis(trimethylsilyl)amid $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$ dar. Es eignet sich zur Stabilisierung kleiner Koordinationszahlen sowie zur Vermittlung von Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln durch die sterisch anspruchsvollen, lipophilen SiMe_3 -Reste. Obwohl die Amide dieses Typs für Li – K^[49] als auch für Be^[50] und Mg^[51] schon in den 70er bis 90er Jahren des 20. Jhd. bekannt waren, gelang erst 1990/91 in den Gruppen von WESTERHAUSEN, BRADLEY und LAPPERT die Synthese der jeweiligen Verbindungen für Ca, Sr und Ba.^[52] WESTERHAUSEN *et al.* realisierten

dies durch die Transmetallierung des Zinn-Derivats $\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ erstmalig für alle schweren Ae und erhielten zudem solvensfreie Produkte.^[52d] Dabei konnte die erste Molekülstruktur eines homoleptischen Calcium-Diamides aufgeklärt werden.^[53]

Dank der breiten Verwendbarkeit von $\text{Ae}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ z.B. als Metallierungs- bzw. Transaminierungsreagenz für E–H-acide Verbindungen ($\text{E} = \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{P}, \text{S}, \text{As}$, $\text{pK}_a < 25,8$)^[48] haben u.a. die Synthesen von Calcocenderivaten,^[54] Phosphaniden,^[55] (heterobimetallischen) Alkoxiden^[56] oder Amiden der schweren Erdalkalimetalle^[57] eine neue Zugangsmöglichkeit erhalten. Einschränkungen bezüglich der erwähnten Transaminierung ergeben sich jedoch durch die vorgegebene Acidität des Bis(trimethylsilyl)amins: Es können lediglich relativ saure Amine deprotoniert werden (Abbildung 2, i). Der Zugang zu Mono- bzw. Dialkylaminen bleibt somit verwehrt. Hingegen bietet sich der Vorteil der bequemen Isolierung vieler Amide durch Ausfällen in Toluol bei homogener Reaktionsführung. In der Praxis ist (i) daher, auch im Hinblick auf heteroleptische Verbindungen (siehe 1.2), eine der meist angewandten Routen, durch die eine Fülle neuer Erdalkalimetall-Amide verfügbar wurde.^[42b, 58] Weitere Zugangswege, welche in Abbildung 2 dargestellt sind, werden im Folgenden näher erläutert. Es kann bspw. die Umsetzung eines elektropositiveren Metallamides mit Ae^0 in einer Transmetallierung erfolgen (ii). Bewährte Syntheseprotokolle beinhalten die Verwendung von Zinn-^[52d, 53, 59] oder Quecksilberamiden^[52a], welche jedoch auf N-silylierte Spezies beschränkt sind. Zusätzlich erweist sich die hohe Toxizität der im Vorfeld herzustellenden Sn- und Hg-Verbindungen als limitierend für die breitere Anwendung.

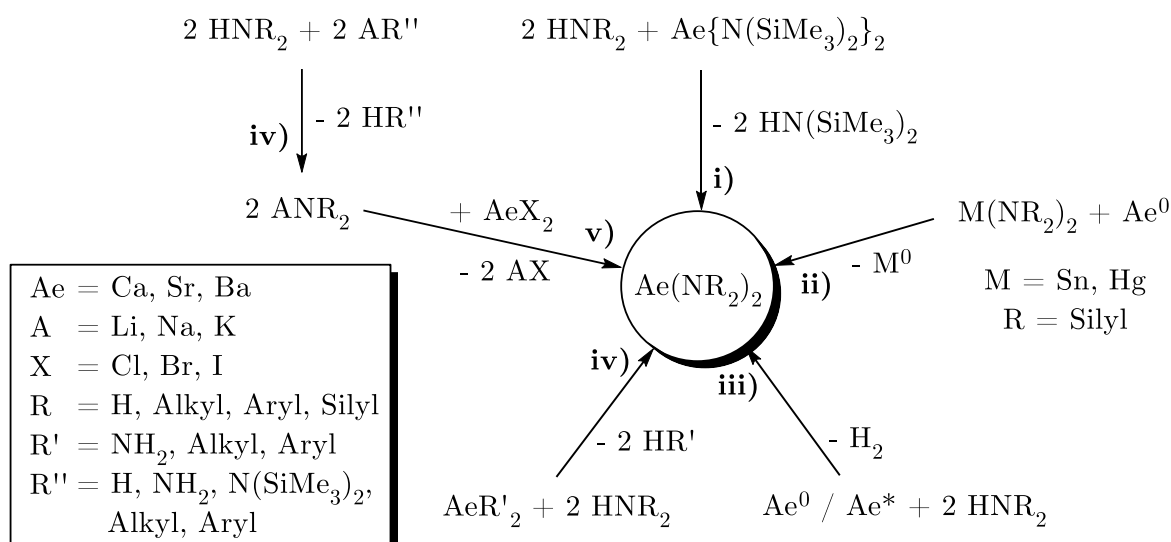


Abbildung 2: Synthesewege zu Erdalkalimetallamiden $\text{Ae}(\text{NR}_2)_2$. i) Transaminierung, ii) Transmetallierung, iii) (Redox-) Metallierung, iv) Metallierung, v) (Salz-) Metathese. Ae^* = aktiviertes Erdalkalimetall.

Alternativ wird die Synthese von Erdalkalimetallamiden durch (Redox-) Metallierung mit den aktivierten Metallen Ae^* (in einigen Fällen auch mit nicht-aktiviertem Ae^0) unter Bildung von H_2 (iii) durchgeführt. Als Ae^* wird hier der Zustand eines sehr fein verteilten Metallpulvers angesehen, welches z.B. durch Kondensation des jeweiligen Dampfes oder über die Ammoniak-Methode^[60] erhalten wird. Beispielsweise kann $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ durch das nach letztgenannter Prozedur aktivierte Ca^* bzw. Sr^* metalliert werden;^[52b, 52c] $\text{Ba}(\text{Me}_2\text{pz})_2$ ist durch die Reaktion von Ba^0 mit 3,5-Dimethylpyrazol zugänglich.^[61] Bezüglich der Synthese von $[(\text{thf})_2\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ ist eine Vorgehensweise beschrieben worden, in der das Metall in THF / Bis(trimethylsilyl)amin suspendiert und mittels NH_3 -Strom *in situ* aktiviert wurde.^[62] Das hierin enthaltene Protokoll lässt jedoch vermuten, dass dadurch entstehendes $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ im Sinne einer Säure-Base-Reaktion das Amin deprotoniert und so der Route (iv) zugeordnet werden kann. In diesem, ebenso als Metallierung bezeichneten Reaktionstyp werden Metallverbindungen sehr schwacher Säuren (meist Aryle oder Alkyle, jedoch auch Amide und im Falle der Alkalimetalle auch Hydride) zur Deprotonierung der jeweiligen Substrate genutzt. Zu den bekanntesten und meist verwendeten Metallierungsreagenzien gehört, aufgrund der einfachen Handhabbarkeit, guten Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln und

kommerziellen Verfügbarkeit neben n -BuLi auch Di(n -butyl)magnesium $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$. Durch den Einsatz dessen (und anderen Dialkylmagnesiumverbindungen) sind neben homoleptischen Diamiden des Magnesiums auch heteroleptische Amide des Typs $[\text{L}_n\text{Mg}(\text{Alk})\text{NR}_2]$ zugänglich.^[63] Dank der in jüngerer Zeit beschriebenen Synthesen einiger Diaryl- und Dialkylverbindungen wie $[(\text{thf})_n\text{AePh}_2]$ ($n = 4$ (Ca),^[64] $n = \text{n.b.}$ (Sr, Ba),^[65]), $[(\text{thf})_n\text{AeBz}_2]$ ($n = 4$ (Ca),^[66] $n = 2$ (Sr, Ba)^[67]), $[(\text{thf})_n\text{Ae}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ ($n = 2$ (Ca), $n = 3$ (Sr, Ba)),^[68] $[(\text{thp})_4\text{Ca}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ ^[69] und $[(\text{thf})_{10}\text{Ca}_7\text{Me}_{14}]$ ^[70] kann dieser Reaktionsweg auch für den Zugang zu Amidien der schwereren Erdalkalimetalle angewendet werden. Verglichen mit der Transaminierung sind hierdurch weit weniger acide Verbindungen deprotonierbar (z.B. mit $[(\text{thf})_n\text{AeBz}_2]$ $\text{pK}_a < 41$)^[71] und im Gegensatz zu bspw. der Metathese (v) kann die Bildung von Salzen vermieden werden, die eine aufwendigere Aufarbeitung erfordern.

Auch den Amidien der Alkalimetalle ist eine nicht minder große Bedeutung zuzuschreiben. Am Beispiel von Lithiumorganylen, welche meist oligomere Verbindungen darstellen (z.B. n -BuLi als Hexamer im Reinstoff, Tetramer in THF), bietet sich die Möglichkeit zur Steigerung der „kinetischen CH-Acidität“ durch Zugabe von meist chelatisierenden Koliganden.^[72] Diese bewirken durch koordinative Absättigung des Lithiums eine Deaggregation bspw. vom n -BuLi-Hexamer in das n -BuLi/TMEDA-Dimer in Hexan und somit eine durch Separation der Ladungen gesteigerte Reaktivität. Die Kalium-Superbasen $\text{KCH}_2\text{SiMe}_3$ ^[73] und KBz ,^[74] welche mittels Metall-Metall-Austausch bzw. Metallierung von Toluol durch die LOCHMANN-SCHLOSSER Base n -BuLi/ $\text{KO}t\text{-Bu}$ ^[75] erhalten werden, sind weitere Reagenzien, welche auch stark basische Dialkylamine wie Diisopropylamin^[76] oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin metallieren können.^[77] Besonders die Li-/ Na- und K-Amide der Letzteren haben durch ihre hohe Basizität und geringe Nucleophilie eine breite Anwendung in der synthetischen Chemie als „*utility amides*“ gefunden.^[78] Des Weiteren sind sie Ausgangsstoffe für die in Abbildung 2 (v) dargestellte Salzmetathese - ein weiterer Zugangsweg zu Erdalkalimetallamiden. Sie kommt u.a. zum Einsatz, wenn das umzusetzende Amin einen höheren pK_a -Wert als $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$

besitzt. Hierbei wird ein Alkalimetallamid mit einem Ae-Dihalogenid unter Ausfällung des Alkalimetallhalogenides zur Reaktion gebracht, wobei die Salzbildung (vorwiegend KI) die Triebkraft dieser Umwandlung darstellt. Im Voraus ist zwar die Herstellung der jeweiligen Lithium-, Natrium- oder Kalium-Derivate ANR_2 zu bewerkstelligen, jedoch können diese mittels der erwähnten Metallierungsreagenzien auf einfachem Wege erhalten werden. Oftmals genügt die Zugabe des Ae-Dihalogenides zu Reaktionslösungen von ANR_2 im Sinne einer Ein-Topf-Synthese, ohne dass ANR_2 im Vorfeld isoliert werden muss. In manchen Fällen wirkt sich die Anwesenheit von Halogenidionen jedoch nachteilig auf die Produktreinheit aus: Es besteht die Möglichkeit der Bildung Halogenid-verbrückter Produkte wie im Falle von $[(\text{tmeda})\text{Ca}(\mu\text{-I})(\text{tmp})]_2$ ^[77c] und $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Ar}_2\text{N}_3)(\mu\text{-I})]_2$.^[79] Ein anderer Nachteil stellt die Bildung von Metallaten im Falle einer Abweichung der Stöchiometrie von exakt 2:1 dar.^[77a] JOHNS *et al.* zweifelten die Anwendbarkeit der Salzmetatheseroute zur Synthese von $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ aufgrund des wiederholten Anfallens des heterobimetallischen $[\text{K}(\text{thf})\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ an und schlugen andere Wege wie z.B. die Metallierung von Hexamethyldisilazan mit $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Bz})_2]$ vor.^[80]

Jedoch kann diese Eigenschaft genutzt werden: So sind im Falle der von GLOCK *et al.* beschriebenen Kalium-Calciate $[\text{K}_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{H})\text{Dipp}\}_4]_\infty$, $[(\text{thf})_3\text{K}_2\text{Ca}(\text{NPh}_2)_4]_\infty$, $[(\text{thf})_4\text{K}_2\text{Ca}\{\text{N}(i\text{-Pr})\text{Ph}\}_4]$, $[\{(\text{thf})_2\text{K}(\mu\text{-N}(i\text{-Pr})\text{Ph})_2\}_2\text{Ca}]$ oder $[\text{K}_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{Ph})\text{Me}\}_4]_\infty$ mit einer Stöchiometrie von 4 (KNR_2) : 1 (CaI_2) gezielt Metallate hergestellt worden.^[77a, 81] Auch die Kalium-Strontiate und Bariate $[(\text{L})_2\text{K}_2\text{Ae}\{\text{N}(i\text{-Pr})\text{Ph}\}_4]$ (mit $\text{Ae} = \text{Sr}$, $\text{L} = \text{tmeda} / \text{pmdeta}$ und $\text{Ae} = \text{Ba}$, $\text{L} = \text{pmdeta}$) sind auf diesem Wege zugänglich.^[82] Gemeinsam ist jenen Vertretern, dass das Erdalkalimetallion in der inneren Sphäre des Komplexes mit Ae-N-Bindungen koordiniert und Kalium vorwiegend in der äußeren Sphäre durch K- π -Aren-Interaktionen mit den Stickstoffgebundenen Substituenten wechselwirkt (Ausnahme Ba). Anders hingegen verhält es sich in den Calciaten $[\text{Li}(\text{thf})\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$,^[83] $[\text{LiCa}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ^[84] und $[\text{K}(\text{thf})\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]_\infty$,^[85] welche durch gezielte Kombination aus Li- bzw. $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ und $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ isoliert wurden.

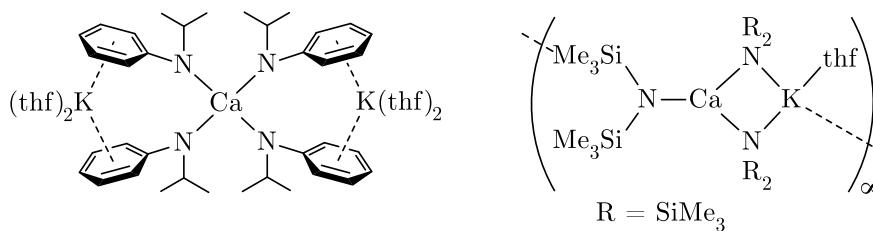
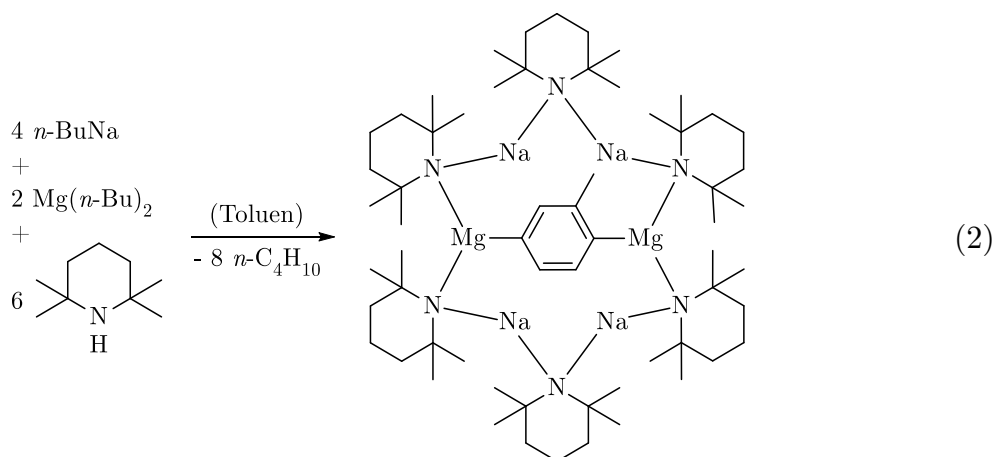


Abbildung 3: Gegenüberstellung der Molekülstrukturen von $[(\text{thf})_2\text{K}(\mu\text{-N}(i\text{-Pr})\text{Ph})_2]_2\text{Ca}$ [77a] (links), und $[\text{K}(\text{thf})\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]_\infty$ [85] (rechts).

Im letztgenannten Kalium-Calciat agieren zwei Amidofunktionalitäten des Anions $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^-$ verbrückend zwischen den Alkalimetallen und Calcium, wie aus Abbildung 3 hervorgeht. Bekanntheit erlangten Metallate auch durch Arbeiten von MULVEY, KENNEDY und ARMSTRONG *et al.*, welche die durch Kombination aus Magnesium- und Alkalimetallamiden erzeugten „inversen Kronen“ zum Gegenstand haben.^[86] Besonderes Aufsehen erregte die Eigenschaft dieser Basen der Zusammensetzung $\text{M}_x^{\text{I}}\text{Mg}_y\text{N}_z$, doppelt deprotoniertes Toluol oder Benzen zu generieren bzw. zu stabilisieren: Die Reaktion von *n*-Butyllithium und Di(*n*-butyl)magnesium mit Tetramethylpiperidin in Toluol oder Benzen erzielt einen kationischen Metallamid-Makrocyclus, welcher das resultierende Dianion in seiner Mitte einzuschließen vermag (Reaktion 2).^[87]



Dies gibt einen Einblick in die durch außergewöhnliche Basizität geprägte Reaktivität solcher Verbindungen, von denen einige weitere Metall-Metall- sowie Wirt-Gast-Kombinationen bekannt sind.^[88] Weiterhin existiert eine Reihe anderer Amid-verwandter Liganden in s-Block-Metall-Komplexverbindungen, die aufgrund stabilisierender und elektronischer Eigenschaften diverse Anwendungsgebiete erschlossen haben. Hierzu zählen u.a. Iminate, β -Diketimate, Amidinate, Guanidinate oder Triazenide, welche hier nicht im Detail besprochen, jedoch unter 1.2.1 aufgegriffen werden.

1.2 Hydroaminierung

Formal gesehen stellt die Hydroaminierung eine direkte Addition von primären als auch sekundären Aminen oder Ammoniak an ungesättigte Systeme dar, welche C–C- oder C–N-Mehrfachbindungen als auch C=O- und C=S-Fragmente enthalten können (siehe Abbildung 1, E = N). Erste Berichte zur Umsetzung von Anilin mit Alkinen gehen bis in die 30er Jahre des 20. Jhd. zurück: So beschrieben KOZLOV *et al.* 1936 die Synthese von *N*-Phenylethanimin aus Acetylen und Anilin in Gegenwart von HgCl_2 .^[89] LORITSCH *et al.* übertrugen wenig später diese Vorgehensweise auf terminale und interne Alkine unterschiedlicher Substitution und konnten so mittels katalytischer Mengen HgO Imine in geringen Ausbeuten erhalten.^[90] Mit der Herstellung eines Gemisches von Mono-, Di- und Triethylamin aus Ethen und Ammoniak folgte durch HOWK *et al.* 1954 die erste Publikation über die Hydroaminierung eines Alkens.^[18] Hierin werden die Notwendigkeit des katalytischen Zusatzes von elementarem Natrium, Lithium oder deren Hydride sowie Reaktionsbedingungen von bis zu 1000 bar und 250 °C beschrieben. Ausgehend von diesen Startpunkten wurde in erster Linie durch die Entwicklung von heterogenen als auch homogenen Katalysatorsystemen (s.u.) die Anwendbarkeit durch Erhöhung der Ausbeuten, Substrat-Toleranzen und Selektivitäten stetig verbessert. Die Wahl verschiedener Stöchiometrien als auch Amin-Substrat-Kombinationen ermöglicht heute die Synthese einer großen Bandbreite von primären, sekundären und tertiären Aminen. Den folgenden Ausführungen liegt, zur Wahrung der Übersichtlichkeit, die homogen katalysierte Hydroaminierung von Alkenen oder Alkinen zugrunde. Diese ist, neben thermodynamisch ungünstiger Voraussetzungen (die Reaktion ist nur schwach exotherm bis thermoneutral) mit weiteren limitierenden Faktoren verbunden: Die Kombination zweier Edukte zu einem Produkt hat eine Abnahme der Entropie zufolge, was vorrangig für intermolekulare Hydroaminierungen gilt, denn dort kommen Amin und Substrat als zwei getrennt voneinander vorliegende Edukte zur Reaktion. Dieser Umstand diskriminiert die Reaktionsführung bei hohen

Temperaturen, kann jedoch umgangen werden, indem sich die zu reagierende/ addierende Amin-Funktionalität als auch das ungesättigte Substrat im selben Molekül befinden. Werden solche Aminoalkene bzw. -alkine in einer intramolekularen Hydroaminierung umgesetzt, besteht in der zwangsläufig verknüpften Cyclisierung eine zusätzliche Triebkraft. Folglich ist diese Form der Hydroaminierung eine der meist untersuchten. Insbesondere für viele pharmakologisch bedeutsame Produkte wie z.B. die Piperidyl- bzw. Pyrrolidinygruppen enthaltenden Antiparkinson-Mittel Budipin und Procyclidin^[91] und eine Reihe anderer bietet diese Synthese eine potentielle Alternative.

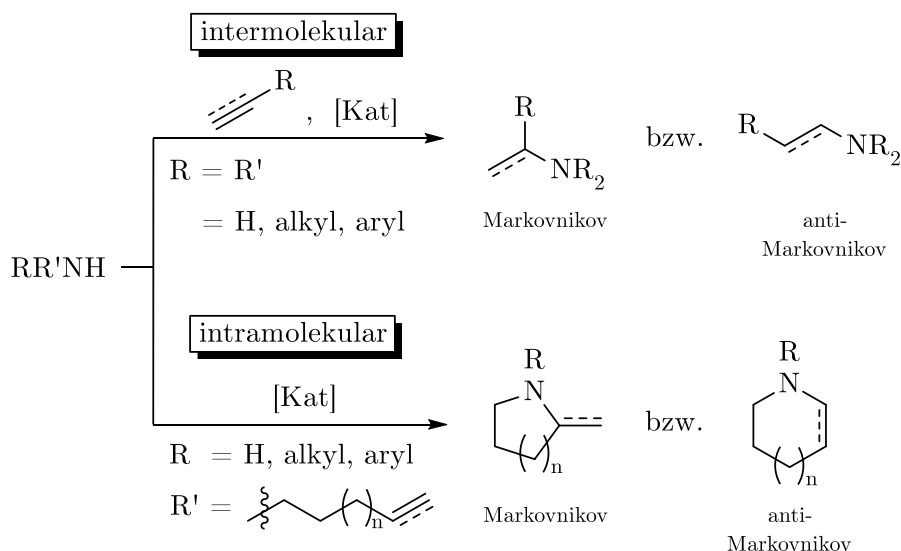


Abbildung 4: Inter- und intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen oder Alkinen mit sekundären Aminen.

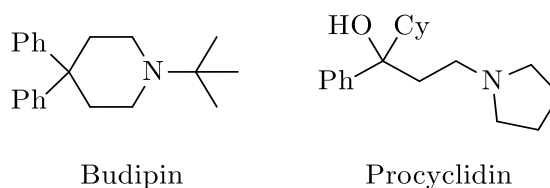


Abbildung 5: Strukturformeln der pharmazeutisch wirksamen Verbindungen Budipin und Procyclidin.

Neben den entropischen Faktoren liegt eine weitere Schwierigkeit in der Natur der zu reagierenden Funktionalitäten begründet: Zum einen verbietet die hohe Energiedifferenz zwischen $\sigma(\text{NH})$ - und $\pi(\text{C}=\text{C})$ -Orbital eine thermische $[2+2]$ Cycloaddition. Zum anderen ruft die erforderliche Annäherung des *lone pairs* des Amins an die π -Elektronenwolke des Substrates elektrostatische Abstoßungen hervor, welche in einer signifikanten Anhebung der freien Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger resultiert. Zur Überwindung dieser Hürde existieren verschiedenste Konzepte, die zwar auf den z.T. stöchiometrischen Einsatz anorganischer BRØNSTED-Säuren^[92] bzw. -Basen^[93] und auf photochemische Prozesse^[94] zurückgreifen, vor allem jedoch (Metall-)katalytischer Natur sind. Im Allgemeinen ermöglichen Katalysatoren den Zugang zu der betrachteten Reaktion, indem sie ΔG^\ddagger herabsetzen und somit die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Edukten und Produkten beschleunigen, ohne dabei verbraucht zu werden. Realisiert wird dies im vorliegenden Fall z.B. durch eine Aktivierung der Mehrfachbindung, welche durch eine π -Koordination an ein Metallzentrum der katalytisch aktiven Spezies (vereinfacht dargestellt als $[\text{L}_n\text{M}]$ in Schema 3) erreicht werden kann. Somit wird die π -Elektronendichte am Alkin oder Alken polarisiert, was den nucleophilen Angriff des Amins ermöglicht (Abbildung 6, Weg a).^[95] Die M–C-Bindung im nachfolgenden, amphoteren 2-Aminoalkyl-Komplex wird abschließend protolytisch gespalten und somit das Aminoalkan gebildet. Dieser Mechanismus liegt vorwiegend den späten Übergangsmetallzentren mit d^8 oder d^{10} Konfiguration (z.B. Ru^0 ,^[96] Rh^{I} ,^[97] Pd^{II} ,^[98] Pt^{II} ,^[99] Au^{I} ^[100]) zugrunde und wird in vielen Fällen durch die Isolierung von Intermediaten gestützt, welche im jeweiligen Katalysezyklus postuliert werden. Während sich solche Metalle aufgrund ihrer geringen Oxophilie und hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen nachhaltig für die Hydroaminierung bewährt haben, nimmt die Anwendung diverser Systeme auf Grundlage von leichter verfügbaren Übergangsmetallen immer mehr zu.^[101] Solche sind beispielsweise Fe ,^[102] Co ,^[103] Ni ,^[104] Cu ,^[105] Zn ,^[21c, 106] Ti und Zr , welche mit $2,4 \cdot 10^{-3}$ (Co) bis 4,7 Gew.-% (Fe) gegenüber den oben genannten ($4 \cdot 10^{-7}$ (Au) bis $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% (Ru, Pd, Pt)) einen deutlich höheren Anteil am Aufbau der Erdkruste haben.^[25] Auch

Verbindungen auf Al-,^[107] Sn-^[108] oder Bi-Basis^[109] zeigen katalytische Aktivitäten in der Hydroaminierung. Ferner unterliegen den katalytischen Funktionalisierungen, unter Verwendung der Komplexverbindungen jener Metalle, andere Mechanismen in der Substrataktivierung, auf die teilweise im Folgenden eingegangen wird.

Demnach besteht eine weitere Möglichkeit in der Aktivierung des Amins durch oxidative Addition an das Metallzentrum (Abbildung 6, Weg b). Jedoch ist dieser Reaktionspfad nur anhand vereinzelter Beispiele beschrieben worden: so z.B. in der Iridium-katalysierten Hydroaminierung von Norbornen mit Anilin^[110] oder von Alkenen mit Indolen.^[111] Die durch die oxidative Addition resultierende Metallamidhydrid-Spezies, welche auch an Pt und Pd beobachtet wurden,^[112] bildet via *side-on* Koordination des Alkens oder Alkins einen π -Komplex aus, welcher die Insertion des Substrates in die M–N-Bindung ermöglicht.^[112a] Das folgende intermediäre Alkyl-/ Alkenylmetallhydrid sorgt durch reduktive Eliminierung unter Rückbildung des Katalysators $[L_nM]$ für die Abspaltung des Alkyl-/ Enamins.

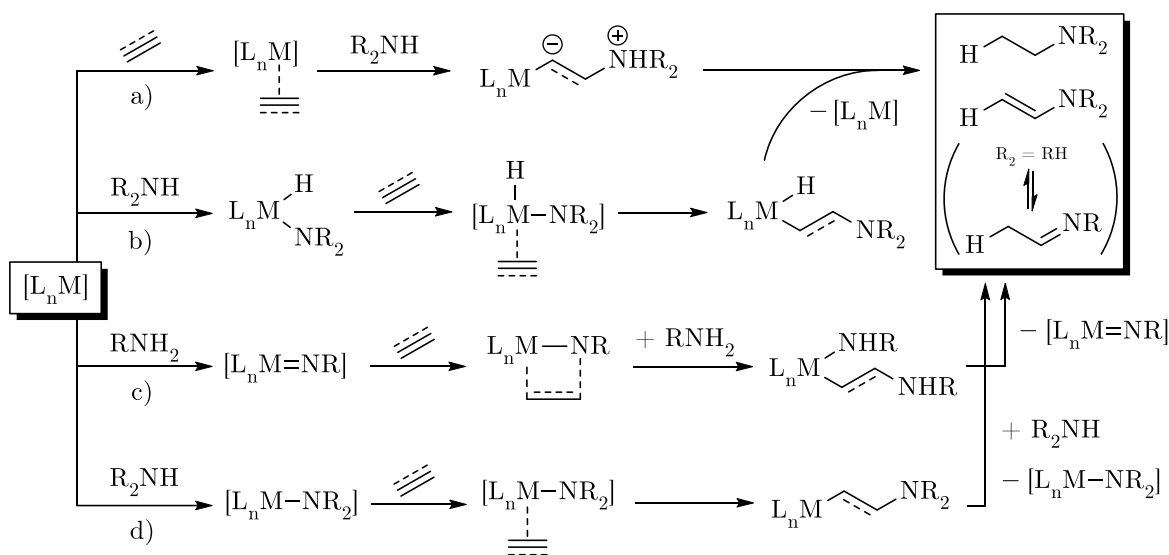


Abbildung 6: Vereinfachte Darstellung einiger Aktivierungsstrategien in der metallkatalysierten Hydroaminierung von Alkenen/ Alkinen mit primären/ sekundären Aminen. (L = Ligand, M = Metall, R = Alkyl, Aryl).

Die Senkung der Aktivierungsbarriere kann auch durch eine höhere Nucleophilie des Amins erfolgen, indem durch Metallierung zunächst reaktive Metallimide gebildet werden. Im diesem für die frühen Übergangsmetalle wie z.B. Ti^[113] und Zr^[114] zutreffenden Fall (siehe Abbildung 6/ Weg c) wird die katalytisch aktive M=N-Doppelbindung durch Reaktion des Präkatalysators (z.B. Cp₂TiMe₂ oder Cp₂ZrMe₂) mit zwei Äquivalenten RNH₂ und anschließender α -Eliminierung der M-Bis(amido) Zwischenstufe erzeugt. Eine reversible [2 + 2] Cycloaddition mit dem Alken oder Alkin führt daraufhin zum intermediären Azametallacyclobutan/ -buten, welches durch überschüssiges Amin in ein Aminoalk(en)yl-Amido-Derivat überführt wird. In diesem führt erneut eine α -Eliminierung zur Rückbildung des Metall-Imido-Komplexes [L_nM=NR] unter Erhalt des Produktes. Werden sekundäre Enamine synthetisiert, bildet sich ein Gleichgewicht zu den entsprechenden Iminen aus.

Die Funktionalisierung von ungesättigten Systemen durch primäre als auch sekundäre Amine erfolgt ebenso durch den in Abbildung 6 illustrierten Weg d): Hier nimmt die Synthese von Metallamiden [L_nM–NR₂] eine zentrale Stellung ein und hebt so die Bedeutung des unter 1.1.2 Beschriebenen hervor. Das in jenen Verbindungen enthaltene (im Vergleich mit dem jeweiligen Amin) nucleophilere Amid-Anion und das elektrophile Metallzentrum können das Substrat polarisieren, welches folglich in die M–N-Bindung inseriert. Anschließend wird das im Metall-Alk(en)yl-Komplex befindliche Carbanion durch überschüssiges R₂NH protoniert und die Metallamidspezies wird unter Erhalt des Alk(en)ylamins zurückgebildet. Diese Art und Weise ist u.a. für die Lanthanoid-^[22b, 115] und Actinoidmetall-katalysierte Hydroaminierung^[22a, 116] charakteristisch. Durch Kenntnis der Reaktionsenthalpien für die erwähnte Insertion (weitestgehend thermoneutral) und die Protonolyse (exotherm) an Sm, Th und Zr Komplexen, beschrieben GAGNÉ und MARKS erstmals die Lanthan- und Lutetium-vermittelte intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen.^[117] Der hierin beschriebene Mechanismus ist im Wesentlichen bis heute anerkannt und beruht auf den Schlüsselschritten der σ -Bindungsmetathese (bzw. Protonolyse im Falle H-acider Verbindungen wie Aminen) und der Insertion der Mehrfach- in die M–N-Bindung. Letztere ist durch

theoretische^[118] und experimentelle^[117, 119] Untersuchungen untermauert worden. Aufgrund der Gemeinsamkeiten von Ln(III)-Komplexen und jenen des Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} (redox-inaktiv, LEWIS-sauer, ionische Wechselwirkungen zwischen Metall und Liganden, Elektronenkonfiguration d^0) wurden zahlreiche Analogien zwischen diesen Verbindungsklassen festgestellt. Neben vergleichbaren Reaktivitäten und Molekülstrukturen^[120] führten mechanistische Untersuchungen^[121] zu der Erkenntnis, dass Weg d) auch der s-Block-Metall-katalysierten Hydroaminierung^[122] zugrunde liegt. Diese wird im folgenden Abschnitt einer ausführlicheren Analyse unterzogen.

1.2.1 s-Block-Metall-katalysierte Hydroaminierung

Da homoleptische Koordinationsverbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums mit sterisch wenig anspruchsvollen Liganden oftmals eine geringe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln aufweisen und eine Substratanbindung aufgrund der hohen Aggregation erschwert ist, hat sich der Einsatz heteroleptischer Komplexe $(^s\text{L})\text{M}-\text{R}$ etabliert. Der Rest R stellt hier in den meisten Fällen eine reaktive Amidofunktionalität und der monoanionische Ligand ^sL ein mehrzähniges, stabilisierendes System dar. Abbildung 7 skizziert den Mechanismus der Lanthanoid- und Erdalkalimetall-vermittelten intramolekularen Hydroaminierung: Der Präkatalysator $^s\text{LM}-\text{R}$ wird zunächst im Schritt i) durch Protonolyse mit dem terminalen Aminoalken in die Alkylamido-Spezies überführt. Anschließend findet die Polarisierung der Mehrfachbindung durch Ausbildung eines intermediären, metallacyclischen $(6+n)$ -Ringes statt (Schritt ii), welcher die Insertion des $\text{C}=\text{C}$ -Fragmentes in die $\text{M}-\text{N}$ -Bindung erlaubt (Schritt iii). Jene wurde auf Grundlage kinetischer Studien von CRIMMIN *et al.* an intramolekularen Hydroaminierungen mit Mg- und Ca-Komplexen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt klassifiziert.^[121] Das hier dargestellte MARKOVNIKOV-Produkt resultiert aus der Wechselwirkung des

partial negativen Stickstoffatoms mit dem höher substituierten, partial positiven Kohlenstoffatom an Position 3+n. Freies, in Lösung befindliches Aminoalken kann nun im Schritt iv) das Carbanion im Azacycloalkan-2-ylmethyl-Metallkomplex protonieren und die katalytisch aktive Spezies unter Erhalt des Produktes zurückgewinnen. Analoge Abfolgen sind auch für intermolekulare Hydroaminierungen denkbar (s.u.).

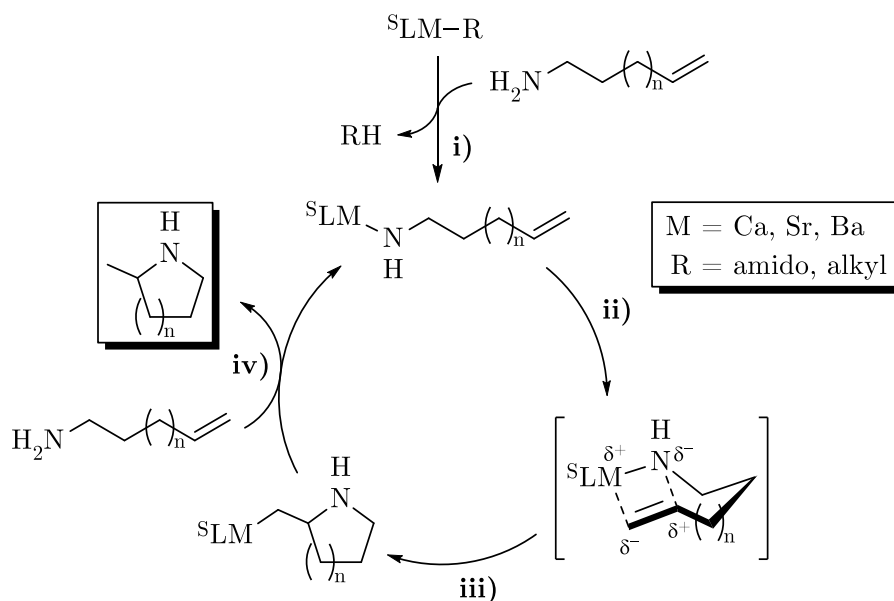


Abbildung 7: Postulierter Katalysezyklus der intramolekularen Hydroaminierung in Aminoalkenen durch Katalysatoren der schweren Erdalkalimetalle.

Der Ligand $^{\text{S}}\text{L}$ ist durch einen gewissen sterischen Anspruch, in einigen Fällen das Tragen einer chiralen Information sowie Inertheit gegenüber der betrachteten Reaktion charakterisiert. Die daher als „*spectator ligands*“ bezeichneten Moleküle haben aufgrund der in heteroleptischen Verbindungen bestehenden Tendenz zur Ausbildung eines SCHLENK-analogen Gleichgewichts^[123] (vgl. Reaktion 3, Tendenz zunehmend in Richtung $\text{M} = \text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$)^[124] bestimmte Anforderungen zu erfüllen.



Zum einen bedarf es eines sterischen Anspruches, der die Entstehung homoleptischer $^{\text{S}}\text{L}_2\text{M}$ Spezies verhindert. Wird die räumliche Ausdehnung allerdings zu groß, besteht

die Gefahr einer sterischen Überladung des potentiellen Katalysatorzentrums, welche einer effektiven Substratanbindung entgegenwirkt. Beispiele für Verbindungen, die auf Grundlage dieses Konzeptes erfolgreich für Erdalkalimetall-vermittelte Hydroaminierungen eingesetzt werden, zeigt Abbildung 8.

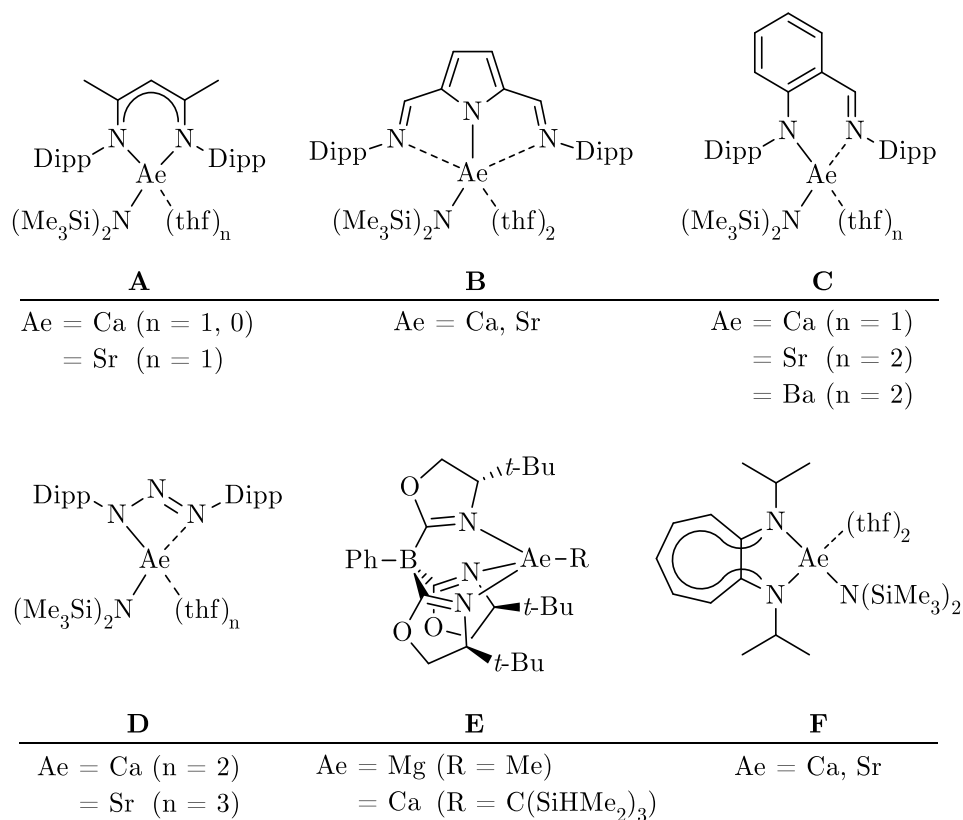
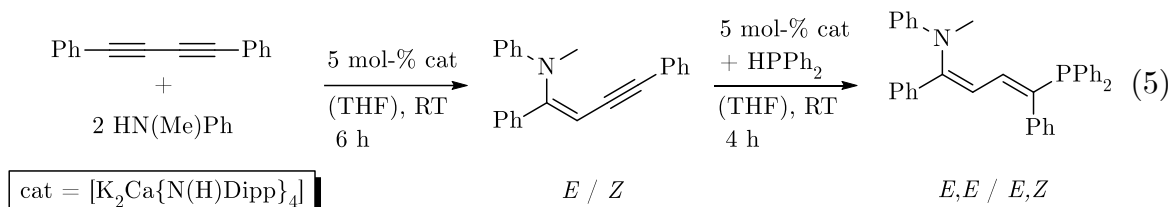
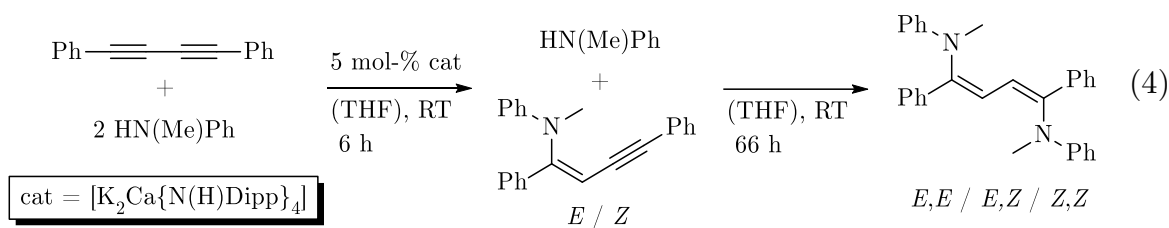


Abbildung 8: Ausgewählte Beispiele heteroleptischer Hydroaminierungs-Präkatalysatoren der Erdalkalimetalle.

Zu den bekanntesten Vertretern gehört das von CHISHOLM *et al.* ursprünglich zur Ringöffnungs-Polymerisation von *rac*-Lactid eingeführte β -Diketiminat A, welches CRIMMIN *et al.* in Form der etherfreien bzw. thf-ligierten Ca- und Sr-Derivate als erster Erdalkalimetallkatalysator zur Hydroaminierung diente.^[122a, 125] Hierauf aufbauend schloss sich der Einsatz von s-Block-Metall-Mediatoren basierend auf 2,5-Diiminomethylpyrroliden B,^[126] Anilidoimininen C,^[127] Triazeniden D,^[79] Tris(oxazolinyl)boranaten E,^[128] oder Troponiminaten F^[129] an. Mittlerweile können auf Grundlage derer viele, auch schwach aktivierte Alkene und Alkine hydrofunktionalisiert werden. Ebenso chirale, heteroleptische Ca und Mg-Komplexe

sind erfolgreich als Katalysatoren für asymmetrische intramolekulare Hydroaminierungen in Aminoalkenen eingeführt worden.^[130]

Ein weiteres Konzept bzgl. des Designs von Katalysatoren für die Hydroelementierung ungesättigter Substrate besteht in der Nutzung homoleptischer Verbindungen der 2. Hauptgruppenelemente. AL-SHBOUL *et al.* erreichten durch die Zugabe katalytischer Mengen des Phosphanides $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{PPh}_2)_2]$ quantitative Umsätze in der Hydrophosphanylierung von Diphenylethin bzw. 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin mit Diphenylphosphan.^[15a, 15b] Ein großer Vorteil dieses Mediatorsystems liegt in der Minimierung von Katalysator-bedingten Kuppel- oder Nebenprodukten, denn das zu reagierende Phosphan dient gleichzeitig als Ligand. Weiterhin kann der Erdalkalimetallkomplex auf einfachem Wege nach den oben erwähnten Strategien hergestellt werden. Angewendet auf den Gruppenhomologen Stickstoff waren zunächst wesentlich geringere Aktivitäten zu beobachten: So beschreiben GLOCK *et al.* anhand der intermolekularen Hydroaminierung von Diphenylbutadiin mit sekundären Anilinen $\text{HN}(\text{R})\text{Ph}$, dass weder $[\text{K}\{\text{N}(\text{R})\text{Ph}\}]$, noch $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{R})\text{Ph}\}_2]$ ($\text{R} = i\text{-Pr, Ph}$) jene Reaktion zu katalysieren vermag. Hingegen beweisen die jeweiligen heterobimetallischen Calciate (s.o.) katalytisches Potential in dieser Umsetzung.^[131] Es findet zunächst der Umsatz lediglich einer der beiden Dreifachbindungen zu En-inen statt; der Erhalt von zweifach hydroaminierten Produkten erfolgt nach YOUNIS *et al.* erst nach längerer Reaktionszeit (Reaktion 4).^[132] Dabei ist hervorzuheben, dass mit Hilfe des Metallates $[\text{K}_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{H})\text{Dipp}\}_4]$ als Katalysator auch eine kombinierte Hydroaminierung / -phosphanylierung von Diphenylbutadiin möglich ist (Reaktion 5).^[133]



Kommen anstelle von sekundären primäre Aniline zur Anwendung, so zeigt sich ein komplexeres Reaktionsverhalten unter Verwendung des gleichen Katalysators: Während in siedendem THF beide Dreifachbindungen unter dem Erhalt von Pyrrolen hydrofunktionalisiert werden, spielen bei Raumtemperatur Prozesse wie α -CH-Aktivierungen, Imin/Enamin-Tautomerien und Carbometallierungen eine bestimmende Rolle. Dies führt zur Entstehung von anellierten Heterocyclen, deren Art vom Substitutionsmuster des primären Anilins abhängt.^[81, 134]

1.3 Motivation

Auf Grundlage der zuletzt besprochenen Aspekte besteht der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit in der Synthese neuer homoleptischer s-Block-Metallamide sowie deren Anwendung in der katalytischen Hydroaminierung.

Aufgrund des Mangels an Studien bzgl. der Heterofunktionalisierung von Alkinen oder Diinen mit sekundären 1,2-Diaminen wird dieser Substanzklasse besondere Beachtung verliehen. Dabei soll die Verwendung der jeweiligen Alkali- bzw. Erdalkalimetall-Bisamide als auch der jeweiligen Metallate als potentielle Mediatoren im Mittelpunkt stehen: Sind zwei anionische Amidofunktionalitäten mit einem Abstand von zwei Brückenatomen in einem Liganden lokalisiert, ergibt sich die Möglichkeit, eine *cis*-Koordination zu bivalenten Erdalkalimetallionen zu erzwingen. Durch die gegenüberliegende, freie Koordinationssphäre, welche temporär mit schwachen Donoren wie THF abgesättigt werden kann, wären sie somit reaktiver bzgl. der elektrophilen Wechselwirkung mit ungesättigten Substraten.

In den folgenden Abschnitten wird der Gang der Untersuchungen, welche im Rahmen dieser Promotion durchgeführt wurden, im Detail geschildert. Zunächst konzentriert sich die Arbeit jedoch auf die Synthese neuer s-Block-Metallverbindungen Bis(aryl)-verbrückter Iminomethylphenolate, zu denen dort eine kurze Einleitung gegeben wird.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Bis(aryl)-verbrückte Iminomethylphenolate der s-Block-Metalle

Ein Teil der unter 2.1 aufgeführten Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht.^[135] Tetradentate Salen-Liganden (Abbildung 9, 2.1A) sind seit langer Zeit fest etablierte Chelatliganden in der Koordinationschemie, welche durch simple Einführung verschiedener Substitutionsmuster die breite Variation sterischer und elektronischer Eigenschaften resultierender Metallkomplexe ermöglichen. Wird das Aryl-, Alk(en)yl- oder Cyclohexyl-Rückgrat dieser Liganden durch Bis(aryl) ersetzt, verkleinert sich der räumliche Abstand der Iminofunktionen, was die freie Rotation um die Bis(aryl)-Verbindungsachse sowie eine koplanare Anordnung um ein potentielles Metallzentrum erschwert. Folglich stabilisieren diese Liganden oftmals auch tetraedrische Koordinationsumgebungen.

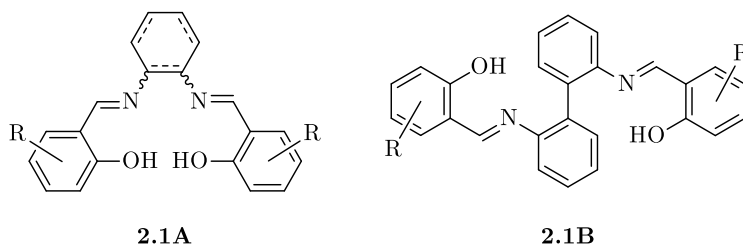


Abbildung 9: Darstellung verschieden substituierter Salen- (2.1A) und 2,2'-Bis(salicylidenamino)-1,1'-biphenyl-Liganden (2.1B).

Solche 2,2'-Bis(salicylidenamino)-1,1'-biphenyle 2.1B haben zusammen mit dem chemisch sehr ähnlichen 2.1A als Liganden verschiedenste Anwendungen auf dem Gebiet übergangsmetallkatalysierter Reaktionen erschlossen.^[136] Während Komplexierungen von 2.1B durch Zirkoniumalkyle^[137] und andere Übergangsmetallverbindungen, basierend bspw. auf Ti,^[135] V,^[138] Mn, Cu^[139] und Ru^[140] bekannt sind, wurden entsprechende Koordinationsverbindungen der s-Block-

Metalle vergleichsweise wenig untersucht. So finden sich lediglich Beispiele für die Alkalimetalle, bspw. eine intermediäre Metallierung mit KOH für die Salzmetathese zu Zn(II)-Komplexen.^[141] Weiterhin wurde durch Reaktion eines solchen tetradentaten Iminomethylphenols mit NaH das entsprechende Dinatriumsalz isoliert, welches für die anschließende Umsetzung mit ZrCl₄ diente.^[142] Charakteristisches Merkmal von 2.1B in Koordinationsverbindungen ist die Ausbildung verschiedener Bindungsmodi, welche aus der Möglichkeit der Drehung um die RN=C(H)–Ar- als auch um die Bis(aryl)-Achse resultieren. Oktaedrische Komplexe des Typs [(2.1B)MX₂] können demzufolge drei Isomere *trans*, *cis-α* und *cis-β* bzgl. der Liganden X ausbilden:^[143]

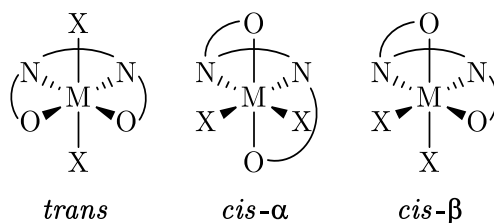


Abbildung 10: Isomerie in Verbindungen des Typs [(2.1B)MX₂].

Während die Liganden X in der *cis-α*-Form *trans*-ständig zu den Stickstoffdonoren binden, befinden sie sich in der *cis-β*-Form je *trans* zu einer Aryloxy- und einer Iminofunktionalität. Die daraus resultierende Achsenchiralität, welche unter anderem auch Liganden wie BINAP zugrunde liegt, ermöglicht die Synthese von Koordinationsverbindungen mit chiraler Information, ohne im Vorfeld chirale Liganden synthetisieren zu müssen. Asymmetrische Koordinationsverbindungen wie solche zeigen immenses Potential bzgl. Enantio- oder Diastereoselektivitäten z.B. in der Ruthenium-katalysierten Cyclopropanierung von Alkenen,^[140] Hydrophosphonylierung von Aldiminen^[144] und anderen katalytischen Umsetzungen.^[145] Der eingangs erwähnte Ersatz etablierter Katalysatormetalle durch Elemente wie Calcium und der Einsatz der resultierenden, potentiell asymmetrischen Komplexe in der Hydroaminierung stellt in diesem Bezug einen entscheidenden Reiz dar. Aufgrund dessen und im Hinblick auf die bislang nicht erfolgte Isolierung von s-Block-Metall-Koordinationsverbindungen mit 2.1B-Liganden wird im Folgenden auf die Synthese

und Charakterisierung solcher Verbindungen eingegangen. Im Detail handelt es sich um die Bis(*p*-tolyl)-verbrückten Schiffbasen 2,2'-Bis(salicylidenamino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (1) und 2,2'-Bis(3-methoxysalicylidenamino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (3), welche nebst anderer Derivate in Kooperation mit AL-SHBOUL synthetisiert wurden.^[135] Wie unter 1.1.2 beschrieben ist, bietet sich als Metallierungsreagenz $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ zur Deprotonierung von vergleichsweise aciden Verbindungen wie in diesem Falle Arylalkoholen an. Es ermöglicht eine homogene Reaktionsführung in unpolaren Lösungsmitteln und entstehendes Calcium-Phenolat kann darin als Feststoff gefällt und isoliert werden. Werden die in Toluol gelösten Reaktanden zur Reaktion gebracht (Reaktion 6), geschieht jedoch neben einer Gelbfärbung keine Bildung eines Niederschlages. Ebenso liegt kein einheitliches Produktgemisch vor, was im Hinblick auf das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung als sehr wahrscheinlich angenommen werden kann (s. Abbildung 11):

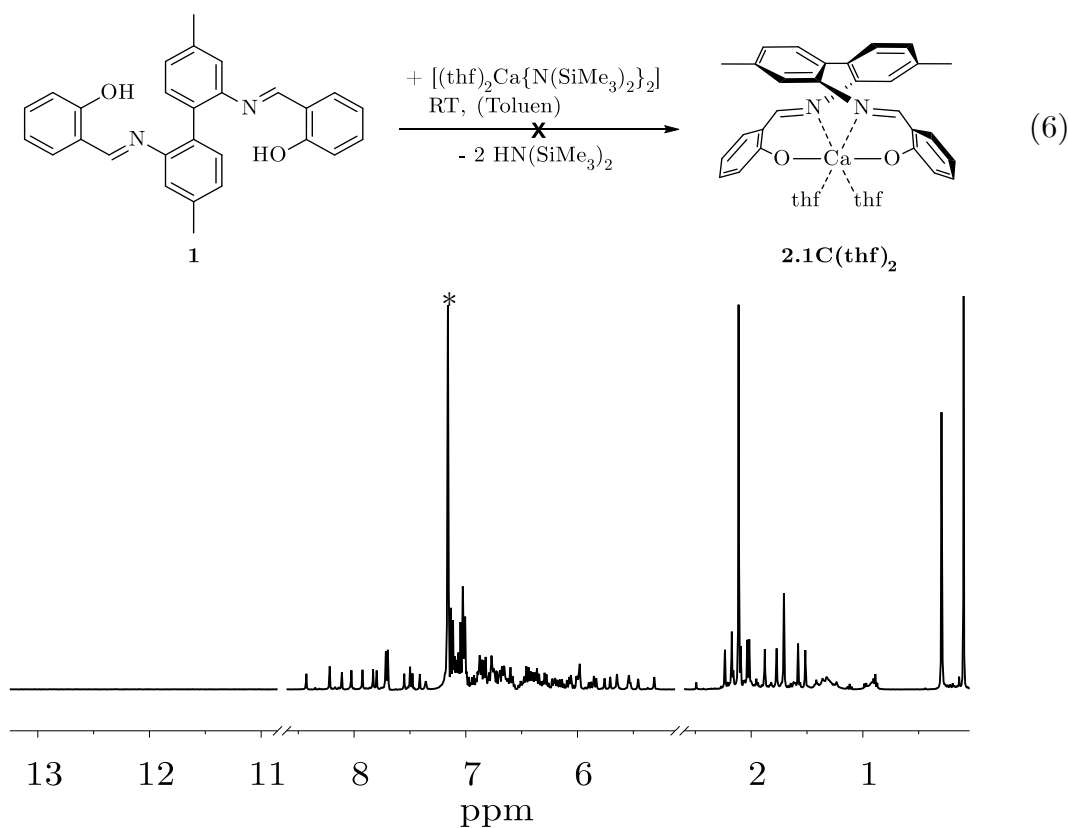


Abbildung 11: ^1H -NMR-Spektrum des Umsatzes 1 + $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (400,13 MHz, C_6D_6 , 297 K). * = C_6D_6 .

Zunächst fällt auf, dass ein vollständiger Umsatz der Hydroxylgruppen anzunehmen ist, denn das zugehörige Singulett, welches im Bereich $\delta = 13 - 11$ ppm auftreten würde, fehlt hier. Allerdings besitzt das Spektrum eine schwer zu interpretierende Fülle an Signalsätzen und eine damit verbundene Überlagerung von Signalen vor allem im Arylbereich ($\delta = 7,3 - 5,0$ ppm). Des Weiteren tauchen im Bereich der Alkenylprotonen- ($\delta = 8,5 - 7,3$ ppm) sowie *p*-tolyl-Methylsignale ($\delta = 2,3 - 1,4$ ppm) jeweils mehr als zehn unterschiedlich intensive Singuletts auf. Als Ursachen dafür kommen drei Möglichkeiten in Frage: Einerseits denkbar ist das simultane Vorliegen von homoleptischen und heteroleptischen Aryloxid-/Amid-Komplexen, was durch zwei voneinander getrennte Singuletts in der Region $\delta = 0 - 0,5$ ppm ($\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen) gestützt wird. Weiterhin könnten durch ein Gleichgewicht zwischen allen in Abbildung 10 gezeigten Isomeren, welche durch koordinierendes THF entstünden, vier unterschiedliche Signalsätze entstehen. Drittens ist neben einer Bildung von asymmetrischen Oligomeren auch die Zersetzung der Iminofunktion durch die Calciumamid-Base nicht auszuschließen.

Aufgrund dieser Schwierigkeiten wird der Weg einer Salzmetathese gewählt und zunächst ein Alkalimetall-Phenolat hergestellt. Bei der Reaktion von 1 mit einem Überschuss Kaliumhydrid (Reaktion 7) kann die Bildung eines farblosen Feststoffes in THF beobachtet werden. Die Trennung dessen von überschüssigem KH findet in Form einer Extraktion mit siedendem Toluol statt, in welchem das Kaliumsalz 2 für kurze Zeit löslich ist. Ab einer Temperatur von etwa 50 °C beginnt das Produkt erneut auszufallen, was nach wiederholtem Lösen und langsamer Temperaturerniedrigung eine Kristallisation von 2 ermöglicht. Dieses besitzt im Festkörper eine oktamere, radähnliche Struktur, in deren Zentrum sich Toluolmoleküle befinden. Diese wiederum bilden π -Interaktionen zu den an der Innenseite befindlichen Kaliumionen aus (311 – 339 pm), welche jeweils an alle N- und O-Donoren des Liganden gebunden sind und an je ein Aryloxid-Anion der zwei Nachbarmoleküle koordinieren.

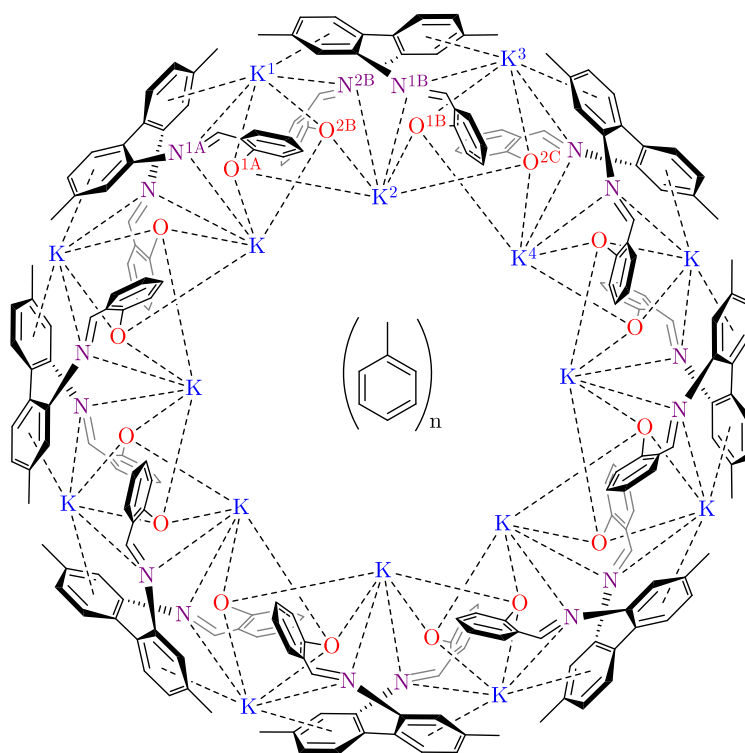
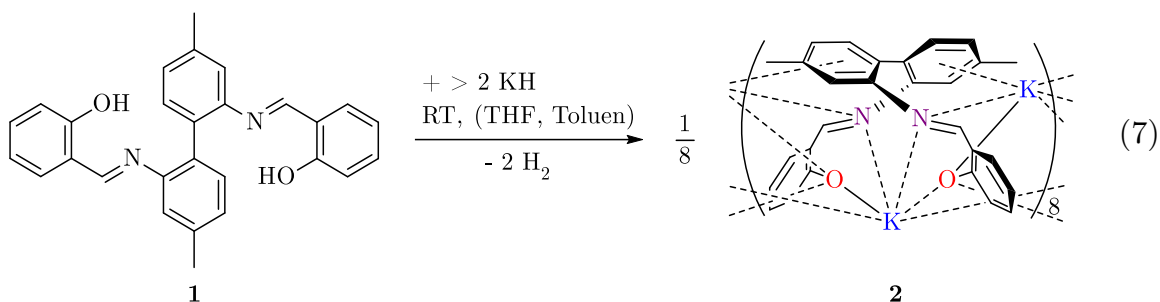


Abbildung 12: Darstellung des oktameren Dikalium-2,2'-bis(2-oxidobenzylidenamino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl-Komplexes (2) in Valenzstrichschreibweise. Zur Übersichtlichkeit sind nur einige der Atome im Sinne der Molekülstruktur (s. Anhang A1) beschriftet.

Diese, in Abbildung 12 mit geradzahigen Index versehenen Metallionen K^g zeigen K^g -O-Bindungslängen von 262,3(2) (K16-O2A) bis 285,4(2) pm (K12-O2F), wobei die Abstände zu den Sauerstoffatomen der Nachbarmoleküle um ca. 6 (K2-O2B vs. K2-O1A) bis 20 pm (K12-O1H vs. K12-O2F) verlängert sind. Zu den ungeladenen Imin-Stickstoffatomen nehmen die Ionen K^g durchschnittlich einen Abstand von 303,1 pm ein. Die in der äußeren Sphäre des Oktamers befindlichen, in Abbildung 12 mit ungeradzahigem Index versehenen Kaliumionen K^u , besitzen verbrückende Funktionen zwischen den acht Einheiten. Die kürzesten Bindungsabstände werden zu den Aryloxid-Anionen gebildet, welche mit 262,0(2) (K13-O2H) bis 266,3(2) pm

(K9–O2E) durchschnittlich 50 pm kürzer sind als solche zu den neutralen Imin-Donoren ($\varnothing(\text{K}^{\text{u}}\text{--N}) = 315,4 \text{ pm}$). Zusätzlich bilden sich K- π -Aren-Wechselwirkungen zu je einem *p*-Tolyl-Fragment zweier Liganden aus, welche in Abständen von 297,5 bis 305,2 pm resultieren. Aufgrund der Koordinationszahl von 6 ist keine weitere Stabilisierung der Kaliumionen nötig und es kommt folglich zu keiner THF-Koordination. Die von CABARCOS *et al.* festgestellte, stärkere Interaktion von Kaliumionen mit der π -Elektronenwolke von Benzen im Vergleich zur Koordination mit H₂O kann auch als Erklärung für die fehlenden THF-Koliganden herangezogen werden.^[146] Verglichen mit der C–O-Bindungslänge des Phenol-Restes in 1 ist diese in 2 um ca. 6 pm verkürzt, was einer Ladungsverschiebung in den Phenylring zugeschrieben werden kann.

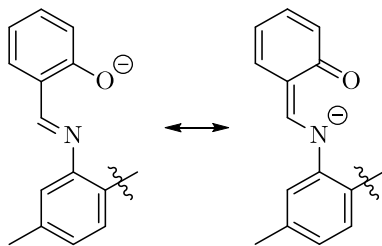
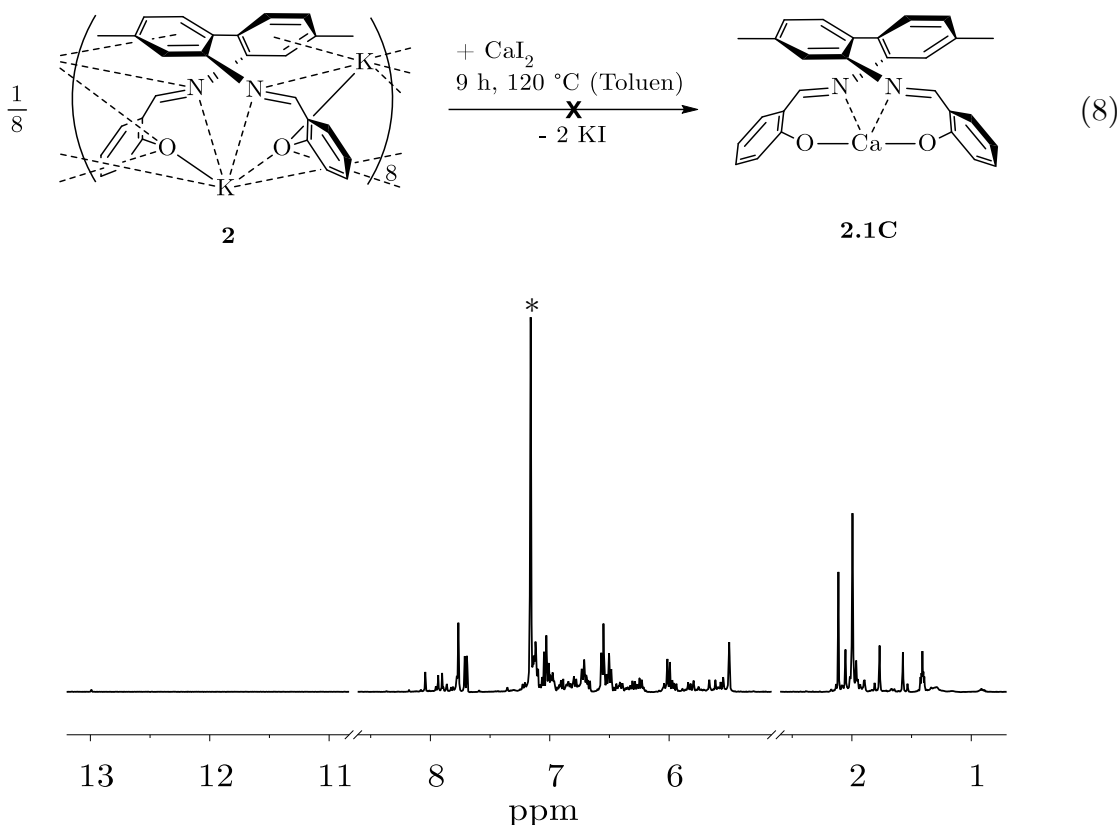


Abbildung 13: Mesomere Grenzstrukturen des deprotonierten Salicylidenamino-Fragments in 2.

In Anbetracht der mesomeren Grenzstrukturen, welche hieraus resultieren (s. Abbildung 13), ist auch die Bindungsverlängerung der angrenzenden C–C-Bindung zu erklären: Diese sind nach der Deprotonierung im Mittel um 3 pm länger als im protonierten Liganden 1.^[135]

Aufgrund der inhärent schlechten Löslichkeit von Verbindung 2 in polaren Lösungsmitteln wie THF wird die angestrebte Salzmetathese zum entsprechenden Calcium-Komplex in siedendem Toluol durchgeführt, in welchem CaI₂ eine zumindest geringe Löslichkeit besitzt (Reaktion 8). Somit kann die Ausfällung von KI erfolgen, was nach Entfernung aller Feststoffe zum Erhalt einer gelb gefärbten Lösung führt, die mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden kann (Abbildung 14, ein Aliquot der Reaktionslösung wird zur Trockne eingengt und der Rückstand in C₆D₆ aufgenommen).

Abbildung 14: ^1H -NMR-Spektrum des Umsatzes $\frac{1}{8}$ 2 + CaI_2 (400,13 MHz, C_6D_6 , 297 K).* = C_6D_6 .

Ähnlich wie bei der Metallierung von 1 mit $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ fällt bei diesem Umsatz auf, dass der Ligand in nahezu vollständig deprotonierter Form vorliegt (geringe Spuren von Hydrolyse ist am OH-Singulett bei 13 ppm zu sehen). Jedoch kann anhand dieser Analysenmethode erneut keine Aussage über die Zusammensetzung der Verbindung 2.1C getroffen werden. Wieder zeigt sich eine Vielzahl von Signalsätzen verschiedener Intensität, die eine asymmetrische oder zumindest mehrere verschiedene Anordnungen von 1 um das Calciumion suggerieren. Wird aber der Vergleich zu Abbildung 11 gezogen, so ist die Anzahl an Signalen hier wesentlich geringer. Grund dafür ist, dass die Entstehung der *trans*, *cis*- α und *cis*- β -Isomere aufgrund des fehlenden THF nicht möglich ist. Dies wäre u.U. der Fall, wenn 1 als Neutralligand für CaI_2 dienen würde. In Hinblick auf nicht vorhandene OH-Protonen kann diese Möglichkeit jedoch ausgeschlossen werden. Darüber hinaus ist in diesem Falle eine Zersetzung des Liganden durch starke Basen

sowie das Vorliegen heteroleptischer Verbindungen durch den gewählten Reaktionstyp auszuschließen.

Es haben sich also mit hoher Wahrscheinlichkeit Aggregate in Form von Calcium-Phenolat-Oligomeren ausgebildet, welche die Vergrößerung der zudem nicht favorisierten Koordinationszahl von 4 am Metallion in 2.1C mit sich bringt. Zwar können durch Kühlen der Reaktionslösung amorphe Feststoffe erhalten werden, jedoch gestaltet sich deren Charakterisierung aufgrund nicht mehr vorhandener Löslichkeit als schwierig.

Um die Entstehung zu großer Aggregate zu vermeiden ist es hilfreich, die Denticitt des Liganden zu erhöhen. Hierdurch können zum einen dominierende K- π -Aren-Wechselwirkungen unterbunden und zum anderen die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln vermittelt werden. ber solche Eigenschaften verfügt das Methoxy-substituierte Derivat 2,2'-Bis(3-methoxysalicylidenamino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl 3. Die Beobachtungen während einer zu Reaktion 7 analogen Umsetzung mit Kaliumhydrid weichen bis auf die Wasserstoffentwicklung stark von jener Synthese ab: Nachdem eine Lösung von 3 in THF mit Kaliumhydrid versetzt wird, ist kein Ausfallen eines Niederschlages aus der nun rot gefärbten Reaktionsmischung zu erkennen. Das ^1H -NMR-Spektrum, welches nach Entfernung des überschüssigen KH aus der Reaktionslösung erhalten wird, weist einerseits durch das Fehlen des OH-Singulett bei 12,84 ppm (s. 4.1.3) auf die vollständige Deprotonierung der Hydroxylfunktionen hin. Andererseits kann ein Gemisch verschiedener Isomere postuliert werden, denn es entstehen drei quivalente Signalsätze, wie in Abbildung 15 gezeigt ist. Würde ein symmetrisches und ein asymmetrisches Koordinationsisomer in Lösung vorliegen, würde dies zur Ausbildung dreier Signalsätze im Intensitätsverhältnis 2:1:1 führen, was hier (1:1:1) nicht beobachtet werden kann: Im Bereich von $\delta = 8,4 - 7,4$ ppm sind drei Singuletts der Alkenylprotonen mit einem Integral von jeweils 2 zu sehen; die Signale der *p*-tolyl-Methylprotonen im Bereich von $\delta = 3,5 - 2,8$ ppm sowie jene der Methoxy-Protonen im Bereich von $\delta = 2,4 - 1,3$ ppm weisen Integrale von jeweils 6 auf. Das ^1H -DOSY-

NMR Spektrum derselben Probe legt nahe, dass alle Signalsätze einem Molekül zuzuordnen sind, denn die Kopplung erfolgt ausschließlich mit einem Diffusionskoeffizienten von etwa $10^{-9,3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

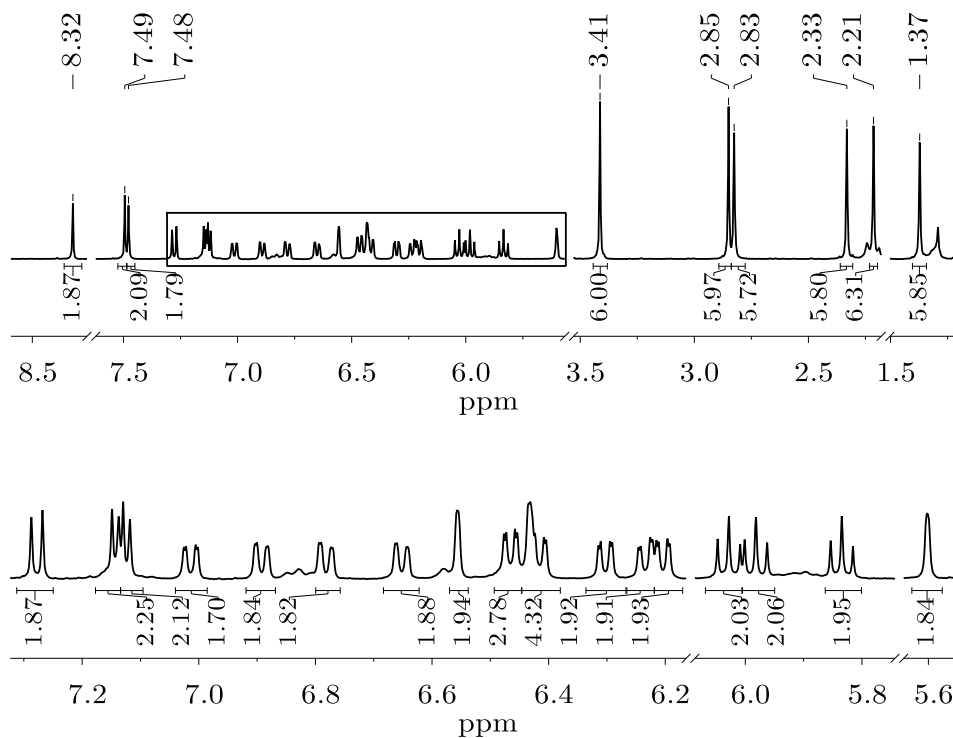


Abbildung 15: ^1H -NMR-Spektrum des Umsatzes $3 + > 2 \text{ KH}$ (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K). Der im oberen Spektrum markierte Bereich ist unten vergrößert dargestellt.

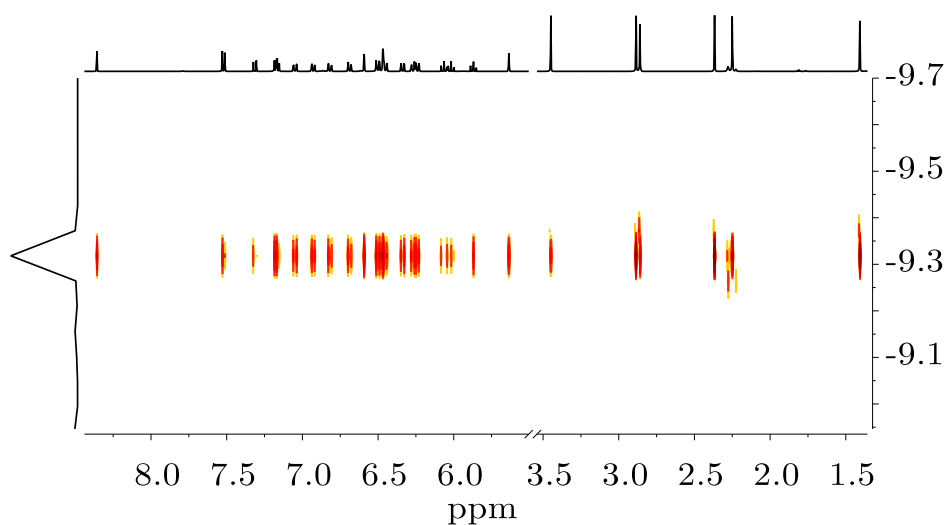


Abbildung 16: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum des Umsatzes $3 + > 2 \text{ KH}$ (400,21 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K). Die Y-Achse gibt den logarithmierten Wert des Diffusionskoeffizienten an $[\lg(\text{m}^2\text{s}^{-1})]$.

Aus konzentrierter Lösung wird das Dikaliumsalz **4** als kristalliner Feststoff erhalten, dessen Struktur mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse anhand eines Strukturmotives diskutiert werden kann (siehe Anhang A2, unvollständige Valenzstrichzeichnung in Abbildung 17). Aufgrund der Fehlordnungen im Kristall und somit der ungenügenden Qualität der Molekülstruktur werden an dieser Stelle jedoch keine Bindungslängen bzw. -winkel angegeben.

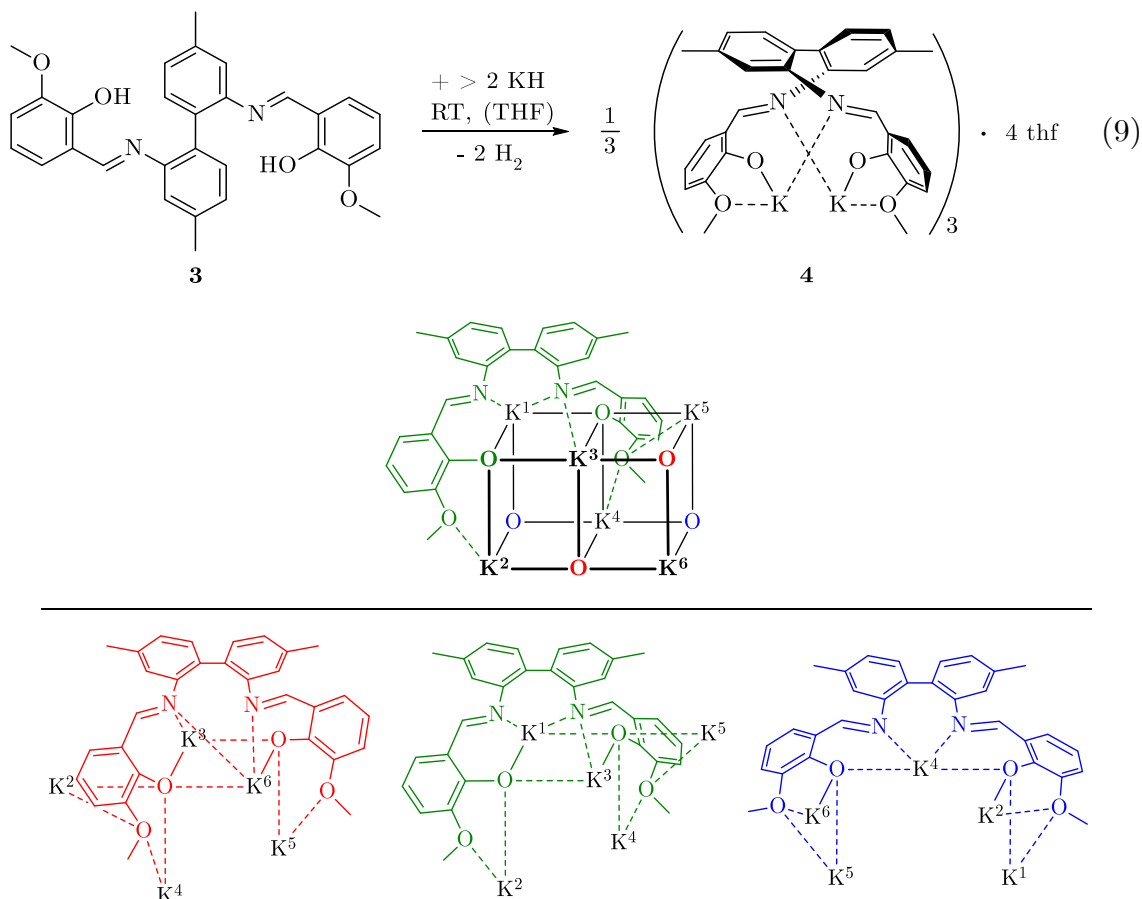


Abbildung 17: Vereinfachte Valenzstrichzeichnung von **4** (oben) sowie Darstellung der Anordnung der Liganden um die K_6O_6 -Einheit (unten). Der Farbcode der einzelnen Strukturfragmente (unten) spiegelt sich in der Einfärbung der Sauerstoffatome (oben) wider. Zur Vergleichbarkeit aller Zeichnungen sind die Kaliumionen mit einem Index versehen, wobei der THF-Ligand an K^1 , K^2 , K^5 und K^6 jeweils nicht abgebildet ist.

Der hexanukleare Komplex **4** weist als zentrales Element zwei flächenfusionierte K_4O_4 Würfel auf, in denen die sechs Kaliumionen mit den Aryloxid-Anionen verknüpft sind. Weitere Bindungen zum Kaliumion ergeben sich aus Wechselwirkungen mit den Methoxy- und Iminofunktionalitäten, die sich abschirmend um den zentralen K–O-Käfig anordnen. Nicht gezeigt sind die vier

THF-Liganden, welche je an die Metallionen der Eckenpositionen koordinieren. Wie ersichtlich wird, liegen in der Festkörperstruktur von 4 zwei verschiedene Koordinationsmuster vor. Im blau dargestellten Fall besetzen die Sauerstoffatome der Aryloxid-Reste eines Liganden jeweils eine Ecke der K_6O_6 -Einheit und koordinieren mit den verbrückenden Methoxyfunktionen je drei Kaliumionen. Mit K^4 als in diesem Fall einziges, von den Iminofunktionen koordiniertes, Metallion resultiert eine symmetrische Anordnung des Liganden um den Metalloxid-Käfig. Anders hingegen erfolgen im rot bzw. grün dargestellten Fall gleichartige asymmetrische Koordinationen der Donorfunktionalitäten: Eine Hälfte des Liganden ist auf die K_2O_2 -Stirnfläche gerichtet und besetzt mit dem Sauerstoffatom des Aryloxid-Restes einen Eckenplatz des K–O-Quaders. Weiterhin koordinieren Methoxy- und Iminofunktion je terminal an ein Kaliumion der K_2O_2 -Flächen (K^1 & K^2 bzw. K^5 & K^6). Hingegen ist die andere Hälfte des Liganden zu einer der sich gegenüberliegenden K–O–K-Kanten gerichtet: Während Imino- und Methoxyfunktion jeweils zwei Kaliumionen miteinander verbrücken, sitzt das Aryloxid-Anion an der mittleren K_2O_2 -Fläche mit vier umgebenden Metallionen. In Kombination mit dem koordinierenden THF besitzt 4 somit achtfach (K^4), siebenfach (K^1 , K^2 , K^5 , K^6) und sechsfach (K^3) koordinierte Metallzentren. Strukturmotiv und 1H -NMR-Spektrum von 4 lassen folglich den Schluss zu, dass diese Verbindung auch in THF-Lösung als das beschriebene Trimer vorliegt. Einer der drei Signalsätze beschreibt demzufolge den symmetrisch koordinierenden Liganden, die verbleibenden zwei beschreiben jeweils die äquivalent koordinierenden Hälften der anderen Liganden.

In der Salzmetathese von 4 mit Calciumdiiodid wird trotz erfolgtem Umsatz unter Bildung von KI in THF jedoch ebenso keine definierte Koordinationsverbindung erhalten. Daher kann geschlussfolgert werden, dass die Bis(*p*-tolyl)-verbrückten Iminomethylphenolate für die Herstellung definierter Komplexe des Calciums nicht geeignet sind. Besonders im Hinblick auf den Einsatz in katalytischen Anwendungen sind Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität jedoch von großer Bedeutung. Daher wird in den folgenden Kapiteln die Synthese von s-Block-Metall-Bisamiden

untersucht, um an den bisherigen Kenntnisstand der Amido-Calciat-katalysierten Hydroaminierung (s. 1.2.1) anzuknüpfen.

2.2 N-Alkyl-Phenylendiamide

Während das Feld der Metallamide einfacher primärer bzw. sekundärer Amine als Säuren vielfach untersucht wurde,^[58a] sind sekundäre Diamide der s-Block-Metalle, in denen sich beide Amidofunktionen im selben Liganden befinden, nahezu unbekannt. Sind unter ersteren Vertretern Derivate Diaryl-, Dialkyl- als auch gemischt substituierter Aryl-alkylamide untersucht worden, so lässt sich diese Systematik auch auf die letzterwähnten Diamine übertragen. Die Gliederung jener Verbindungen erfolgt über die Verbrückung der NH-Funktionen (phenylenisch, alkylenisch) und deren Substituenten (arylisch, alkylich):

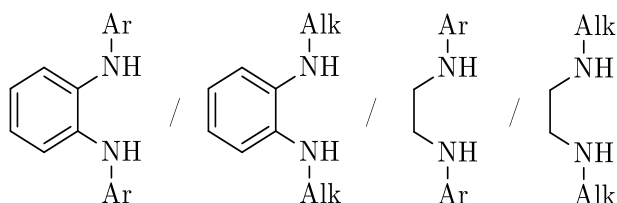


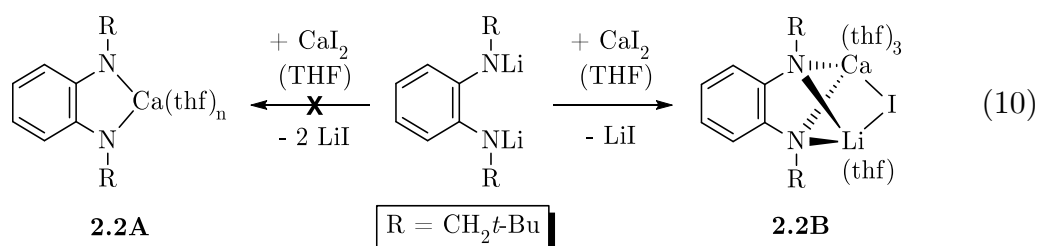
Abbildung 18: Verschiedene Substitutionsmöglichkeiten symmetrischer, sekundärer 1,2-Diamine.

Im Folgenden wird auf die Synthese der Liganden und deren Umsetzung zu Alkali- als auch Erdalkalimetallamiden nach einigen, in Abbildung 2 aufgeführten Reaktionswegen eingegangen. Dabei liegt der Fokus zunächst auf den phenylenisch- und anschließend auf den alkylenisch verbrückten Derivaten.

Ein Großteil der unter 2.2.1 aufgeführten, K- und Li-Komplexe betreffenden, Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht.^[147]

2.2.1 *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,2-diaminobenzen

In der Absicht eine Ae-Koordinationsverbindung eines *N*-Alkyl-substituierten *o*-Phenylendiamins zu synthetisieren, wählten HITCHCOCK *et al.* 2006 den Weg der Salzmetathese des Dilithium-1,2-bis(neopentylamido)benzens mit Calciumiodid (Reaktion 10).^[148]



Jedoch wurde nicht das angestrebte Calcium-Bisamid 2.2A erhalten, sondern die heterobimetallische Verbindung 2.2B, in welcher beide Amidofunktionalitäten und ein Iodid je verbrückend zwischen Ca und Li koordiniert sind. Es kann also davon ausgegangen werden, dass eine unvollständige Metathese der zwei Reaktanden unter Bildung nur eines Äquivalents LiI erfolgt und die dargestellte tricyclische Anordnung der I, Ca, Li und N Atome gegenüber eines isolierten $\text{C}_2\text{N}_2\text{Ca}$ Fünfringes die favorisierte ist. Zur Synthese von 2.2A stellt sich somit die Aufgabe, die strukturelle Konstitution wie im Molekül 2.2B zu benachteiligen. Würde Lithium darin durch das größere Kalium ersetzt werden (Ionenradien: $r_{\text{Li},4} = 0,73 \text{ \AA}$ (Li), $r_{\text{Li},6} = 1,52 \text{ \AA}$ (K)),^[25] ist es wahrscheinlich, dass jenes zum Calciumion einen größeren Abstand einnehmen müsste, was schließlich zu verringerter Stabilität durch sterische Repulsionen mit den alkyischen Resten führt.

Zunächst wird *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,2-diaminobenzen (5) durch Kondensation von 1,2-Phenylendiamin mit Pivaloylchlorid und anschließender Reduktion des Carbonsäureamides mit Lithiumalanat erhalten (Reaktion 11). Dies geschieht nach einer modifizierten Literaturvorschrift,^[149] um die Ausbeute an kristallinem Material

zu erhöhen (siehe 4.2.1), aus welchem festkörperspezifische Daten erhalten werden können.

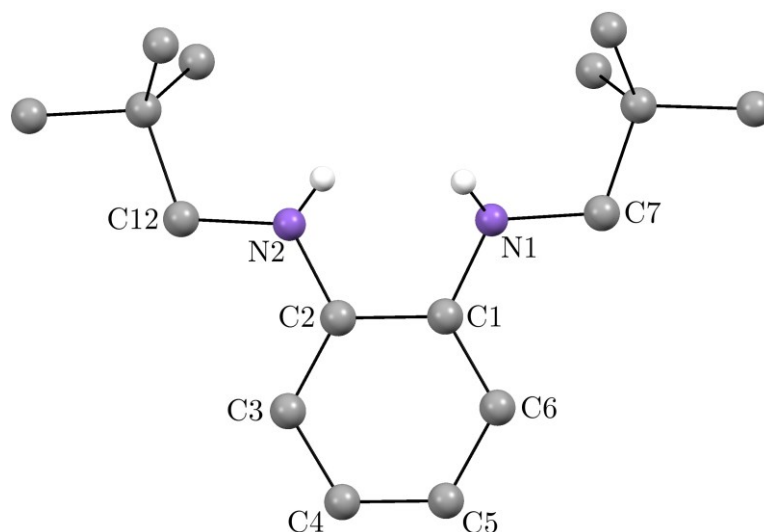
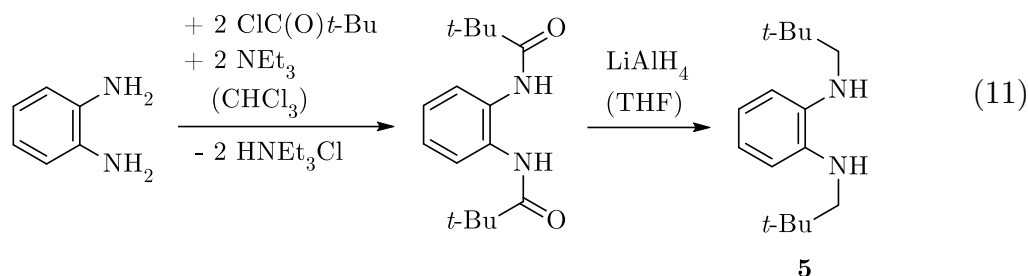


Abbildung 19: Molekülstruktur von *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,2-diaminobenzene (5). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome bis auf die Stickstoff-gebundenen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: N1–C1 140,65(16), N1–H 86(3), N1–C7 145,50(15), C1–C2 142,0(2).

Anhand der Molekülstruktur von 5 in Abbildung 19 sind einige Bindungslängen ersichtlich, welche dort zu Vergleichszwecken mit später noch zu diskutierenden Metallierungsprodukten aufgelistet sind. N1–C1 und N1–C7 liegen im erwartbaren Bereich für C–N-Einfachbindungen, wobei letztere zum sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom C7 ca. 5 pm länger ist als jene zum sp^2 -hybridisierten C1. Weiterhin symbolisieren die wenig voneinander abweichenden Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen C1–C6 des Phenylen-Rückgrats (137,9(2) – 142,0(2) pm) die Delokalisation der π -Elektronen. Die ^1H -NMR-Spektren des besprochenen Diamins besitzen in verschiedenen Medien unterschiedliche Signalaufspaltungen (Abbildung 20): Während das Singulett der *t*-Bu-Gruppen in C_6D_6 , CHCl_3 und

[D₈]THF lediglich andere chemische Verschiebungen aufweisen, haben diese Lösungsmittel einen Einfluss auf die Kopplungen der Methylen-, Phenyl- und NH-Protonen. Im apolar aprotischen C₆D₆ erscheinen sowohl Singulets für NH- ($\delta = 3,27$ ppm) und CH₂-Protonen ($\delta = 2,68$ ppm), währenddessen durch Wechselwirkungen mit den polareren Lösungsmitteln THF und CHCl₃ keine NH-Protonen zu finden sind. Das Signal der Methylenprotonen spaltet in THF durch Kopplung mit den benachbarten Aminofunktionen in ein Dublett auf ($^3J_{N,H} = 6,5$ Hz).

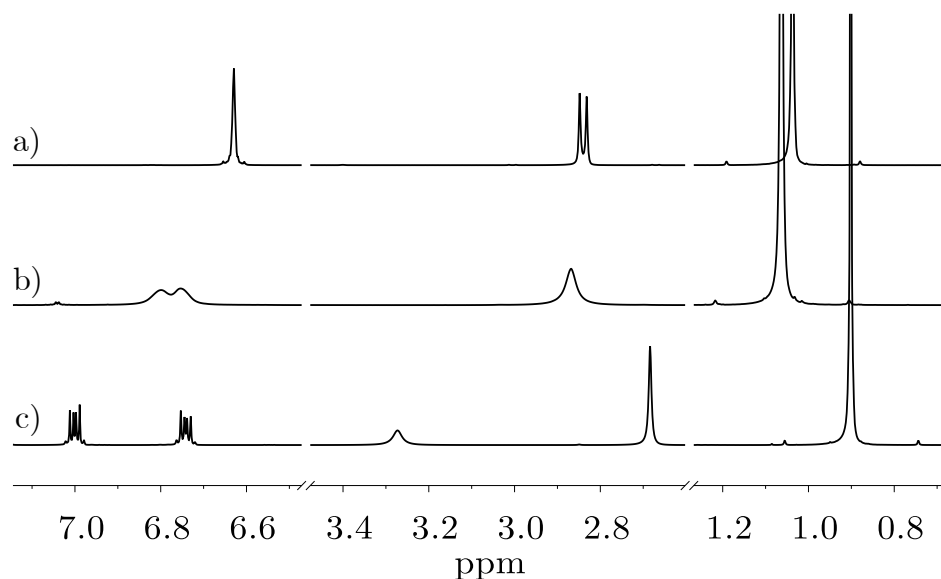
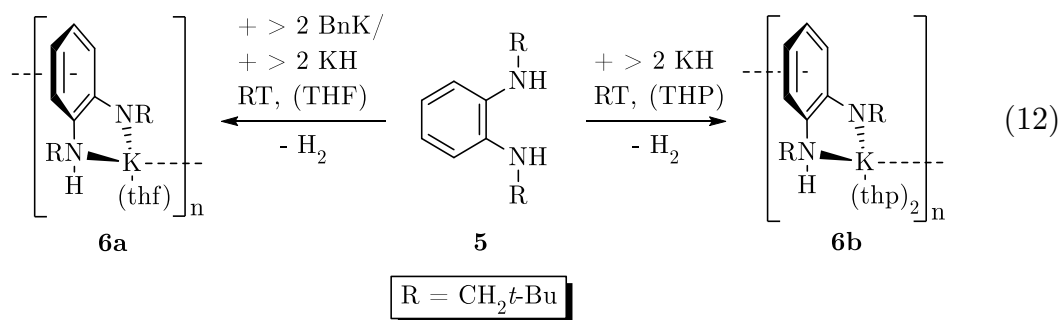


Abbildung 20: ¹H-NMR-Spektren von 5 in verschiedenen Lösungsmitteln (jeweils 400,13 MHz, 297 K): a) [D₈]THF, b) CDCl₃, c) C₆D₆.

Eine charakteristische Aufspaltung des AA'BB' Spinsystems, verursacht durch die magnetische Inäquivalenz der chemisch äquivalenten *o*-/*m*-Aryl-Protonen der Phenyleneinheit, kann in C₆D₆ beobachtet werden (Abbildung 20, c). In CDCl₃ findet hingegen eine Verbreiterung der Aryl-Signale statt, wohingegen in [D₈]THF das Pseudo-Singulett bei $\delta = 6,63$ ppm durch den Dacheffekt verschmelzender AA'- und BB'-Multipletts entsteht.

Wird das Diamin 5 bezüglich einer Salzmetathese über das Kalium-Bisamid zu 2.2A zunächst mit einem Überschuss Kaliumhydrid bei Raumtemperatur umgesetzt, so führt dies nicht wie erwartet zum Umsatz beider, sondern lediglich zur Deprotonierung einer der beiden Aminofunktionen (Reaktion 12). Auch die

Reaktionsführung bei höheren Temperaturen oder der Wechsel auf andere etherische Lösungsmittel hat auf diesen Umstand keinen Einfluss. Kommt als Metallierungsreagenz ein Überschuss an Benzylkalium zum Einsatz, welches im Gegensatz zu KH eine homogene Reaktionsführung ermöglicht, wird anhand übereinstimmender NMR-Daten der Umsatz zum gleichen Produkt beobachtet. Dies steht im Gegensatz zu bisher bekannten Reaktionen dieses Liganden mit *n*-Butyllithium bzw. Benzylnatrium, durch welche jeweils die doppelt metallierten Spezies herstellbar sind.^[149-150] Das so erhältliche thf-Addukt des Kalium-*N*-neopentyl{2-(neopentylamino)phenyl}amids 6a kristallisiert aus konzentrierten THF-Lösungen in guten Ausbeuten und kann durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (RSA) auf strukturelle Merkmale untersucht werden.



Ein analoges Verhalten zeigt sich, wenn die Reaktion in Tetrahydropyran THP durchgeführt wird: Aus konzentrierten Lösungen ist das kristalline Bis(thp)-Addukt 6b in etwas geringerer Ausbeute zu erhalten. Die Molekülstrukturen beider Produkte, welche bis auf die Anzahl koordinierender Ethermoleküle nahezu identisch sind, zeigen Abbildung 21 und 22. Beiden Substanzen gemein ist die Ausbildung von Koordinationspolymeren in Form von Ketten durch K- π -Aren-Wechselwirkungen zur jeweils benachbarten Einheit. Solche sind charakterisiert durch K-Z_{Ar}-Abstände von 300,4(2) pm (in 6a) bzw. 313,9(3) pm (in 6b). Der kleinere Wert in 6a ist durch die geringere sterische Abstoßung zu erklären, welcher aus der Koordination von nur einem Molekül THF resultiert.

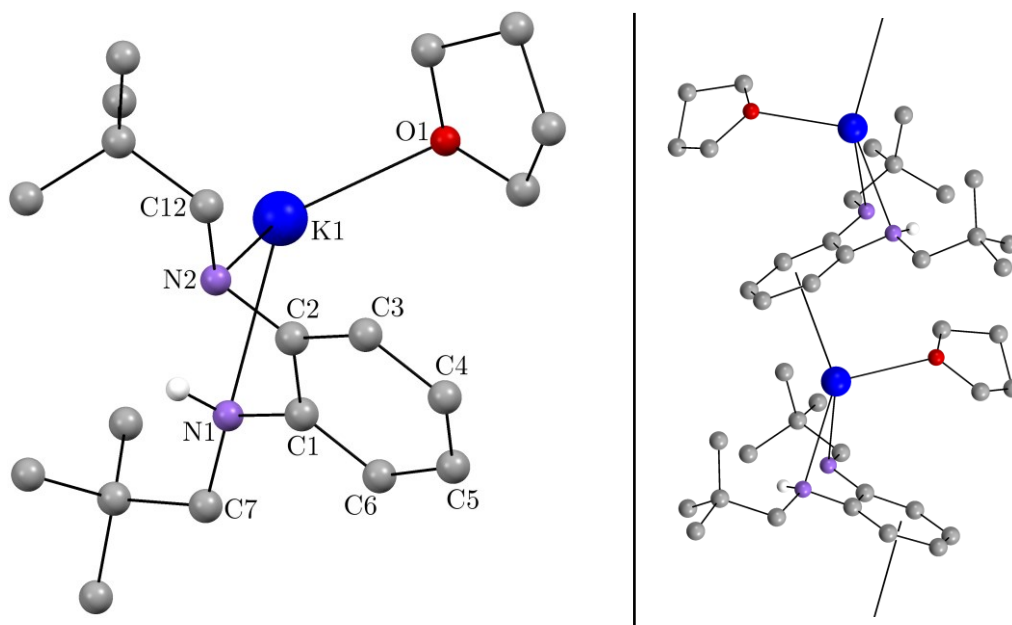


Abbildung 21: Molekülstruktur von $[(\text{thf})\text{K}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(NH-CH}_2t\text{-Bu)-2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}\}]$ (6a, links) sowie ein Ausschnitt des Koordinationspolymers (rechts). Zur Übersichtlichkeit ist nur das an N1 gebundene Wasserstoffatom abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: K1–N1 294,2(1), K1–N2 284,8(1), K1–O1 265,8(2), N1–C1 141,0(2), N1–C7 146,0(2), N1–H1 87(2), N2–C2 134,7(2), N2–C12 144,8(2), C1–C2 145,3(2), K–Z_{Ar} 300,4(2), N1–K1–N2 53,97(4), C3–C2–C1 115,50(14).

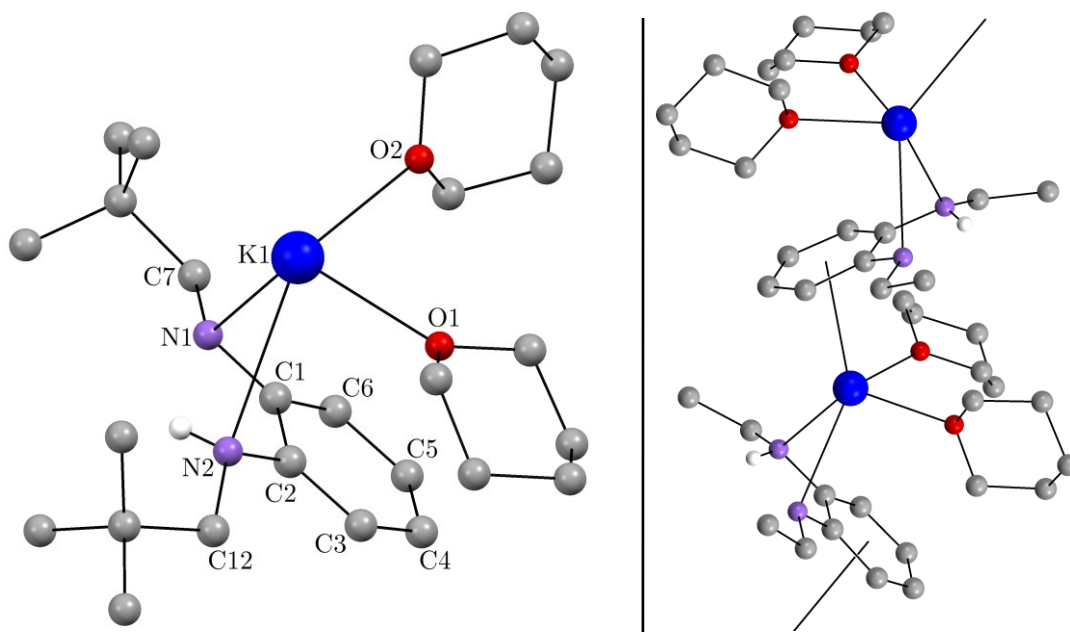
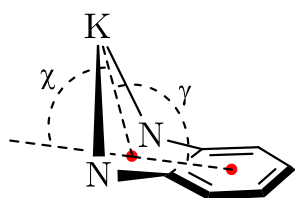


Abbildung 22: Molekülstruktur von $[(\text{thp})_2\text{K}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(NH-CH}_2t\text{-Bu)-2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}\}]$ (6b, links) sowie ein Ausschnitt aus dem Koordinationspolymer (rechts). Zur Übersichtlichkeit ist nur das an N2 gebundene Wasserstoffatom abgebildet. Weiterhin sind rechts die Methylgruppen des *t*-Bu-Restes nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: K1–N1 290,0(3), K1–N2 299,4(3), K1–O1 268,4(3), K1–O2 270,5(3), N1–C1 134,4(4), N1–C7 144,6(4), N2–C2 141,0(4), N2–C12 145,3(4), C1–C2 144,4(4), K–Z_{Ar} 313,9(3), N1–K1–N2 53,43(8), C2–C1–C6 115,1(3).

Die Bindungslänge vom verzerrt tetraedrisch umgebenen Kaliumion zum Sauerstoffatom des THF in 6a ist aufgrund der höheren Nucleophilie verglichen mit THP und der verringerten Koordinationszahl am Kalium ebenfalls kürzer als im Komplex 6b: Dort, am verzerrt quadratisch pyramidal umgebenen Zentralion, finden sich um etwa 4 pm längere K–O-Abstände, wobei sich K1–O1 und K1–O2 nur geringfügig unterscheiden. Deutlicher jedoch wird die Diskrepanz zwischen den Bindungen zum anionischen und neutralen Stickstoffatom: Erstere sind aufgrund erhöhter elektrostatischer Wechselwirkungen in beiden Verbindungen um etwa 10 pm kürzer als solche zum protonierten Stickstoffatom. Erneut kann die größere Koordinationszahl in 6b als Erklärung für den um ca. 5 pm größeren Bindungsabstand K–N[−] als im einfach mit THF koordinierten 6a herangezogen werden.

Das Kaliumion befindet sich verbrückend zwischen N1 und N2 und deutlich außerhalb der durch N₂C₂ charakterisierten Ebene: Der Winkel, welcher zwischen jener und der KN₂-Ebene aufgespannt wird, sei γ mit Werten von 102,85° in 6a und

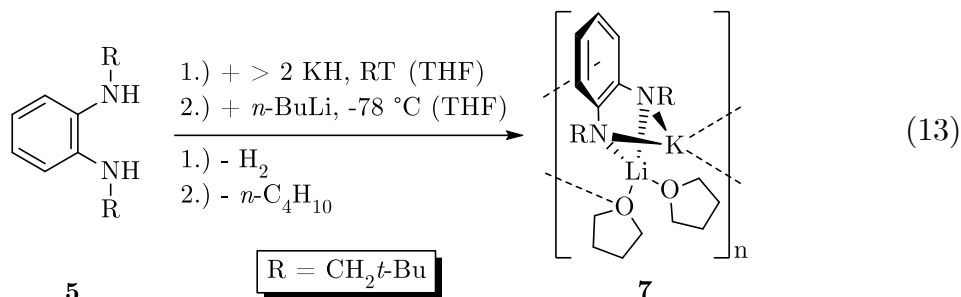


103,13° in 6b (Berechnung auf Grundlage von Mercury 3.6.^[151]). K1 ist also um die Diederwinkel

$\chi_{6a} = 180^\circ - \gamma = 77,15^\circ$ in 6a und um $\chi_{6b} = 76,87^\circ$ in 6b aus der erwähnten Ebene geneigt. Als Grund dafür ist zum einen

die sp³-Hybridisierung von N1 und N2 anzuführen, welche eine tetraedrische Struktur vorgibt. Die sterische Abstoßung zwischen Kalium und den Neopentylresten vergrößert χ jedoch zusätzlich und verhindert dadurch Verbrückungen zu Stickstoffatomen benachbarter Moleküle, welche für Amide der Alkalimetalle charakteristisch sind. Beispielsweise ist dies bei den Kaliumamiden mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten [(thf)₃K₂{C₆H₄-1,2-(N-Ph)₂}] (13) als auch bei [{(thf)KN(Ph)*i*-Pr}₅]_∞ und [KN(Ph)Me]_∞ der Fall.^[152] Anhand dieser Einschränkungen ist es sehr wahrscheinlich, dass das zweite Amin-Proton nicht aus Gründen zu geringer Acidität, sondern aufgrund zu starker sterischer Behinderungen in einem Dikalium-Bisamid nicht metalliert wird.

Gestützt wird diese These von der Tatsache, dass das verbleibende NH Proton durch das kleinere Lithiumion substituiert werden kann. Ohne vorherige Isolierung wird die Zwischenstufe 6a nach Entfernen des Überschusses an Kaliumhydrid bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*-BuLi versetzt (s. 4.2.4 und Reaktion 13). Die Aufbewahrung einer konzentrierten THF-Lösung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt zur Kristallisation des heterobimetallischen Lithium-kalium-1,2-bis(neopentylamido)benzens 7.



Aus der Molekülstruktur, welche in Abbildung 23 gezeigt ist, geht hervor, dass sowohl Kalium als auch Lithium in verbrückender Position zu den anionischen Amid-Stickstoffatomen koordiniert sind. Die N–Li-Bindungsabstände variieren untereinander nur leicht zwischen 198,9(2) und 199,8(2) pm, sind jedoch deutlich kürzer als solche zur weicheren LEWIS-Säure Kalium mit 286,5(1) und 288,5(1) pm. Zwei Moleküle THF, welche einerseits terminal (O1A bzw. O2B) am Lithium und andererseits verbrückend (O2A bzw. O1B) zwischen Lithium und Kalium des Nachbarmoleküls angeordnet sind, dienen als Koliganden zur Absättigung der Koordinationssphäre. Aufgrund dieser Anordnung findet sich ein ca. 9 pm längerer Bindungsabstand von Li zum verbrückenden Sauerstoffatom als zum terminalen.

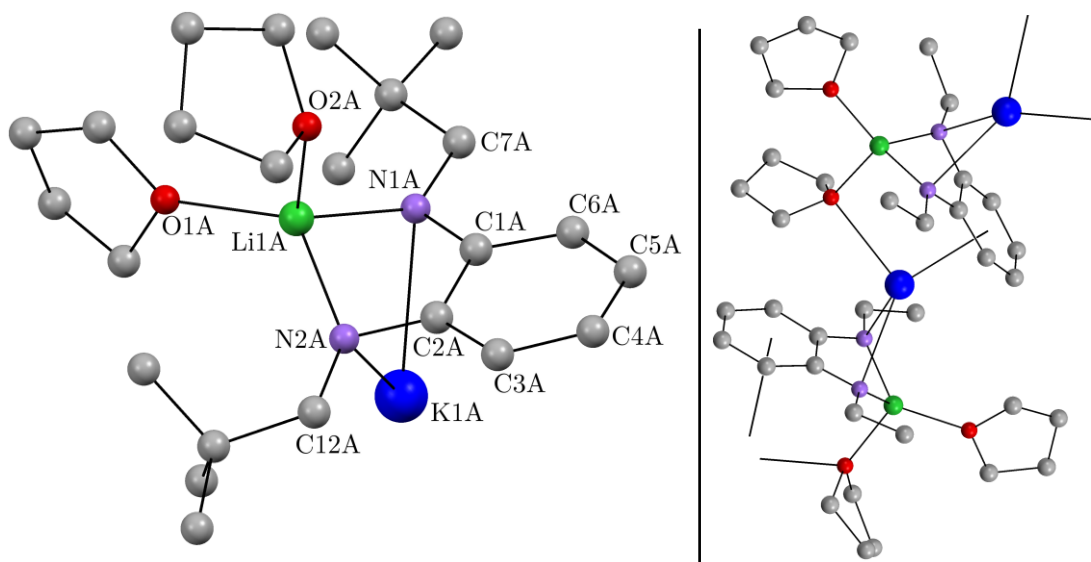
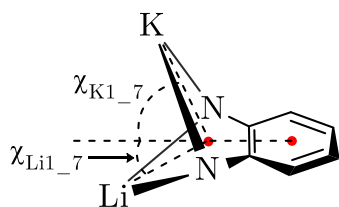


Abbildung 23: Molekülstruktur von $[(\text{thf})_2\text{LiK}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}_2\}]$ (7, links) sowie ein Ausschnitt aus dem Koordinationspolymer (rechts). Zur Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome als auch die Methylgruppen des *t*-Bu-Restes (rechts) nicht abgebildet. Substanz 7 kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen A und B, von denen Ersteres hier abgebildet ist. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Molekül A [Molekül B]: K1–N1 286,5(1) [284,8(1)], K1–N2 288,5(1) [287,2(1)], K1–O2#1 293,3(1), [K1–O1 305,0(1)], Li1–N1 198,9(2) [199,4(2)], Li1–N2 199,8(2) [197,4(2)], Li1–O1 206,6(2) [212,3(2)], Li1–O2 215,2(2) [198,0(2)], N1–C1 137,0(2) [137,4(2)], N1–C7 145,5(2) [145,4(2)], N2–C2 137,5(2) [137,4(2)], N2–C12 145,6(2) [145,9(2)], C1–C2 148,3(2) [148,6(2)], K–Z_{Ar} 279,1(1), N1–K1–N2 56,89(3) [56,58(3)], N1–Li1–N2 86,80(9) [86,19(9)], C1–C2–C3 117,33(11) [117,31(11)], C2–C1–C6 117,44(10) [117,22(11)].

Komplex 7 liegt wie 6a und 6b im Festkörper als Koordinationspolymer vor, welcher in Abbildung 23 rechts dargestellt ist. Die K- π -Aren-Wechselwirkungen zum Nachbarmolekül, welche in Abständen von 279,1(1) pm von K1 zum Zentroiden der Phenyleneinheit resultieren, vervollständigen die verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung des Kaliums. Die Werte für χ in 7 sind im Falle von Kalium



mit 6a und 6b zu vergleichen ($\chi_{\text{K1}_7} = 83,98^\circ$), wohingegen sich das Lithiumatom näher an der N₂C₂-Ebene befindet ($\chi_{\text{Li1}_7} = 39,42^\circ$). Allen Verbindungen gemein ist die Verkürzung der N–C-Bindung zum *ipso*-Kohlenstoffatom: während die N(H)–C-Abstände mit denen des Liganden 5 zu vergleichen sind, liegt N–C in 6a (134,7(2) pm), 6b (134,4(2) pm) und 7 (137,0(2) und 137,5(2) pm) deutlich zwischen Werten einer N–C-Einfach- (vgl. N1–C7 in 6a mit 146,0(2) pm) und -Doppelbindung (122 pm)^[25]. Zu begründen ist dies mit einer partiellen Ladungsverschiebung vom Amid-Rest in den Phenylenring. Aus jener folgt

zudem eine Verlängerung der Bindung zwischen C1 und C2 um ca. 3 pm im monometallierten und 6 pm im dimetallierten *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,2-diaminobenzen, welche sich mit den mesomeren Grenzstrukturen in Abbildung 24 erklären lässt. Weiterhin beschreiben diese eine Lokalisation der negativen Ladung, in der die *ipso*-C Atome formal eine sp^3 -Hybridisierung aufweisen. Die Folge ist eine Verkleinerung des Winkels zu den benachbarten Kohlenstoffatomen verglichen mit den idealen 120° .

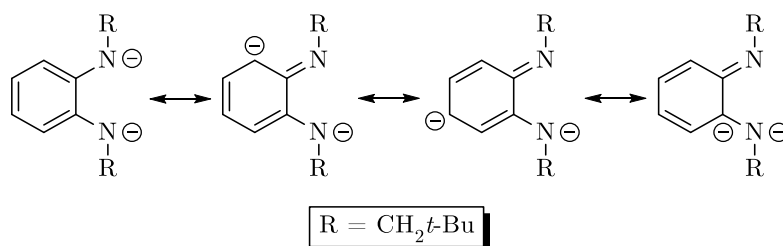


Abbildung 24: Mesomere Grenzstrukturen des Dianions in Verbindung 7, welche als Erklärung der Verkürzung der N-(*i*-C) und der Verlängerung der (*i*-C)-(*i*-C) Bindungen im Vergleich zu 5 dienen.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Verbindung 6a-b und 7 verglichen mit Literaturbeispielen.

Verbindung	M–N	M–L	N–M–N	K–Z _{Ar}	Lit.
[(thf)K{C ₆ H ₄ -1-(NH-CH ₂ <i>t</i> -Bu)-2-(N-CH ₂ <i>t</i> -Bu)}] (6a)	284,8(1) 294,2(1)	265,8(2)	53,97(4)	300,4(2)	diese Arbeit
[(thp) ₂ K{C ₆ H ₄ -1-(NH-CH ₂ <i>t</i> -Bu)-2-(N-CH ₂ <i>t</i> -Bu)}] (6b)	290,0(3) 299,4(3)	268,4(3) 270,5(2)	53,43(8)	313,9(3)	diese Arbeit
[(thf) ₂ LiK{C ₆ H ₄ -1,2-(N-CH ₂ <i>t</i> -Bu) ₂ }] (7)	286,5(1) ^a 198,9(2) ^b	293,3(1) ^a 206,6(2) ^b	56,89(3) ^a 86,80(9) ^b	279,1(1)	diese Arbeit
[(thf) ₂ Li ₂ {C ₆ H ₄ -1,2-(N-CH ₂ <i>t</i> -Bu) ₂ }] ₂	199,3(14)- 210,3(14)	200,3(14)	79,1(5) 83,1(5)	237,1 ^c	[149]
[(thf) ₃ Li ₂ {C ₆ H ₄ -1,2-(N-SiMe ₃) ₂ }]	195,4(7)- 209,8(7)	189,7(7)- 195,9(7)	80,0(3) 86,4(3)	–	[149]
[(thf) ₃ Li ₂ {C ₆ H ₄ -1,2-(N-SiMe ₂ N(<i>i</i> -Pr) ₂) ₂ }]	195,1(4)- 211,6(4)	190,2(4)- 198,9(4)	87,99(16) 80,16(12)	–	[148]
[(dme)K{μ-C ₆ H ₂ -1,4-(N-Dipp)-2,5-(NH-Dipp)}K(dme)]	277,7(3) 282,9(3)	276,9(5)- 293,0(4)	57,43(8)	–	[153]
[{KN(Ph)Me} ₃] _∞	272,1(5)	–	–	285,7	[152]
[{(thf) _{0,5} KN(Ph) <i>i</i> -Pr} ₂] _∞	270,1(2)	286,4(2)	–	285,6	[152]
[{(thf)KN(Ph) <i>i</i> -Pr} ₅] _∞	278,3(4)	268,9(4)	–	298,1	[152]

^a M = K, ^b M = Li, ^c ∅(Li–C)

Das ^1H -NMR Spektrum von 6a in Abbildung 25 zeigt neben dem zu erwartenden Singulett der *t*-Bu-Protonen bei $\delta = 1,02$ ppm ein weiteres für die Methylenprotonen bei $\delta = 2,76$ ppm und ein Multiplett für die Arylprotonen bei $\delta = 6,13$ ppm. Bezogen auf die asymmetrische Substitution würde jedoch eine Störung der chemischen und magnetischen Äquivalenz der Methylen- und Arylprotonen und somit eine Aufspaltung deren Signale zu erwarten sein. Weiterhin kann kein Signal für die NH-Funktionalität detektiert werden. Die zusätzlich zu beobachtende Verbreiterung der Resonanz bei $\delta = 6,13$ ppm legt nahe, dass dynamische Austauschprozesse in THF-Lösung stattfinden, welche im Vergleich mit der NMR-Zeitskala schneller ablaufen. In Frage hierfür kommt das Gleichgewicht von 6a mit doppelt protonierter/ metallierter Form des Liganden sowie die intramolekulare Protonenmigration zwischen den Stickstoffatomen. Die wiederholte Messung des ^1H -NMR-Spektrums bei tiefen Temperaturen (siehe Abbildung 26) liefert zum einen die Aufspaltung der Methylen-signale bei einer Koaleszenztemperatur von $T = 228$ K. Zum anderen erscheint das Aminprotonensignal bei einer Temperatur von $T = 223$ K. Zu deuten ist dies mit der Verlangsamung des Austauschs zwischen Kalium und NH-Proton, sodass eine Unterscheidung zwischen metallierter und nichtmetallierter Seite des Komplexes in Lösung möglich wird. Dass es sich hierbei nicht um das zeitgleiche Vorhandensein einer Dikalium-Spezies 2.2C (s.u.) und 5 handelt, untermauert das ^1H -DOSY-NMR-Spektrum von 6a bei 223 K (s. Anhang A3), denn alle Signale befinden sich auf einer Achse des gleichen Diffusionskoeffizienten. Weiterhin ergibt sich hieraus, dass die Festkörperstruktur von 6a in Lösung aufgebrochen wird und statt Oligomeren verschiedener Kettenlänge mononukleare THF-Addukte vorliegen.

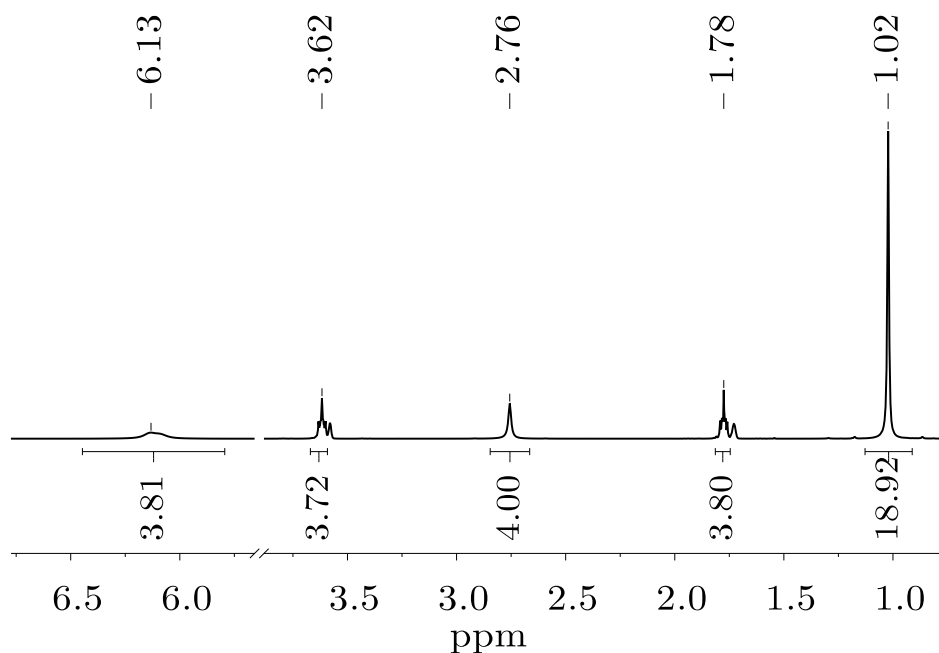


Abbildung 25: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})\text{K}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(NH-CH}_2t\text{-Bu)-2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}\}]$ (6a) (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 299 K).

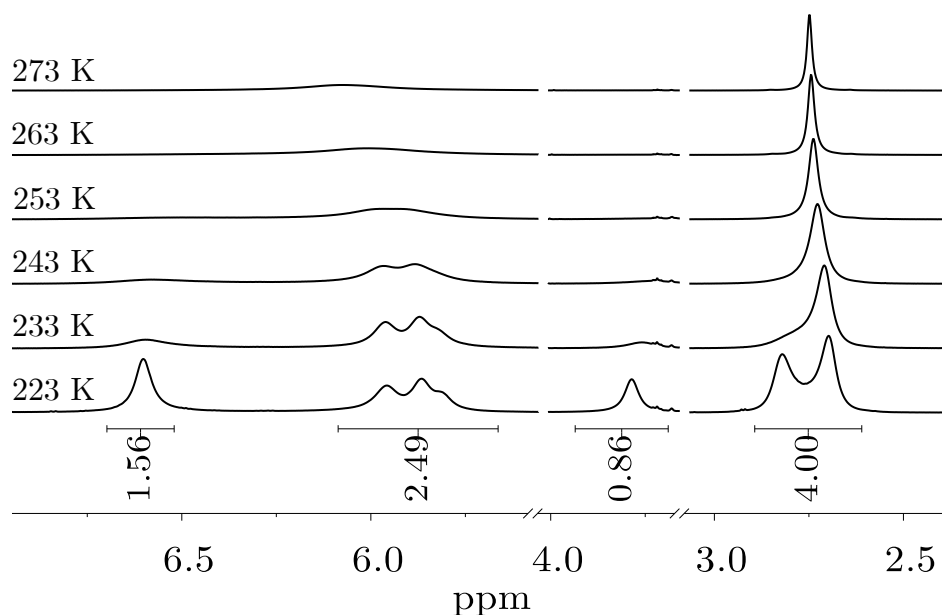
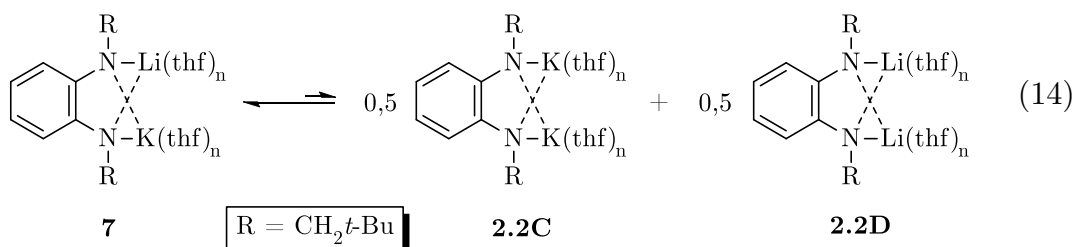


Abbildung 26: ^1H -NMR-Spektren von $[(\text{thf})\text{K}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(NH-CH}_2t\text{-Bu)-2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}\}]$ (6a) bei unterschiedlichen Temperaturen (600,15 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$).

Ferner geht aus den Integralen der THF-Multipletts in Abbildung 25 hervor, dass jener Ligand in 6a auch im Vakuum, welches zur Trocknung der Kristalle angelegt wird, an Kalium gebunden bleibt. Hingegen desolvatisieren Kristalle von 6b wesentlich schneller während der Trocknung, was durch die verminderte Anzahl an THF-Protonen (7,5 statt 20 für 2 eq THF, siehe 4.2.3) deutlich wird. Grund dafür

sind repulsive Wechselwirkungen, die durch zwei THF Moleküle hervorgerufen und durch Freigabe derer vermindert werden können. Vergleichbares ist im Kalium-Lithium-Komplex **7** zu beobachten: Nach Präparation einer entsprechenden Probe im Vakuum liegen lediglich noch 0,75 Äquivalente THF in Lösung vor. Daher wird zur Beschreibung der solvatisierten Spezies eine unbestimmte Anzahl n der betreffenden Koliganden gewählt (vgl. Reaktion 14).

Das Verhalten der ^1H -NMR-Signale von **7** bei tiefen Temperaturen ähnelt grundsätzlich dem in **6a**: Es entwickeln sich sowohl aus dem breiten Singulett bei $\delta = 2,73$ ppm, welches bei 298 K die Methylenprotonen beschreibt als auch aus den zwei breiten Arylprotonen-Signalen bei tiefen Temperaturen mehrere Resonanzen (siehe Abbildung 27). Jedoch formieren sich im Bereich von $\delta = 2,50 - 2,70$ ppm bis 223 K zwei weitere Singulett, welche durch eine Dismutierung dieses heterobimetallischen Bisamides zum Dikalium- (**2.2C**) bzw. Dilithiumderivat **2.2D** entstehen könnten. Jedoch ist dies aufgrund der bisherigen Erkenntnisse zu nicht erfolgter doppelter Kaliierung des Liganden **5** eher unwahrscheinlich (Reaktion 14). Es ist daher anzunehmen, dass die neu entstandenen Signale durch ein sich verschiebendes Gleichgewicht von **7** zu größeren Aggregaten bei tiefen Temperaturen resultieren. Da keine Koaleszenz des bei RT sichtbaren CH_2 -Signals zu beobachten ist, sondern lediglich eine Hochfeldverschiebung von $\delta = 2,73$ zu 2,68 ppm kann davon ausgegangen werden, dass dieses auch bei 223 K dem dinuklearen **7** zuzuordnen ist.



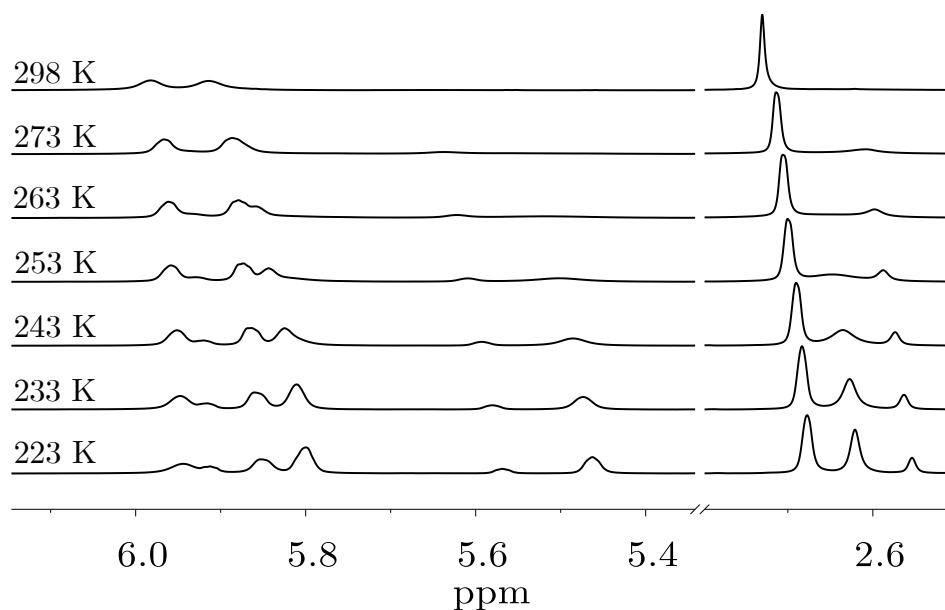


Abbildung 27: ^1H -NMR-Spektren von $[(\text{thf})_2\text{LiK}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}_2\}]$ (7) bei unterschiedlichen Temperaturen (600,15 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$).

Um den Radieneinfluss des leichteren Alkalimetalls in einem heterobimetallischen Komplex wie 7 auf strukturelle Veränderungen im Festkörper zu untersuchen, wird die Synthese eines Natrium-Kalium-Bisamides 2.2E geprüft. Zur Anwendung kommen sowohl die Metallierung von 6a mit NaH oder NaNH_2 als auch die Salzmetathese des heterobimetallischen 7 mit $\text{NaO}t\text{-Bu}$. Insbesondere die letzte Umsetzung ist hinsichtlich der von FUENTES *et al.* beschriebenen Synthese von $[\text{Na}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{Dipp})\}(\text{pmdeta})]$ aus dem Lithiumderivat vielversprechend.^[154]

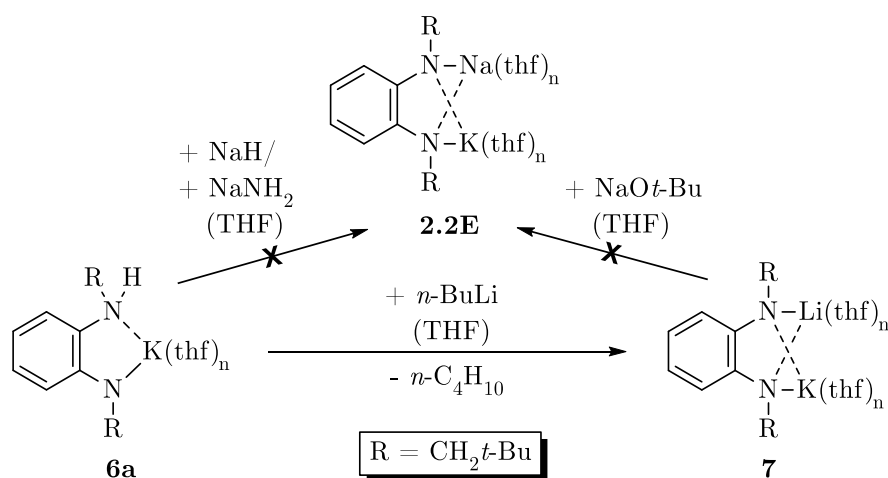


Abbildung 28: Potentielle Zugangswege zu heterobimetallischen Na/K-Bisamiden.

Jedoch findet in keinem dieser Fälle eine Umsetzung statt, wie in Abbildung 28 zusammengefasst wird. Als Begründung für dieses Verhalten können erneut die verglichen mit 7 erhöhten sterischen Abstoßungen zwischen Kalium und dem größeren Natriumion herangezogen werden. Daraus folgt, dass lediglich Lithium einen ausreichend kleinen Ionenradius besitzt, um die Bindungstasche des Diamides von 5 parallel neben Kalium zu koordinieren. Wird der Radius des zweiten Alkalimetallions jedoch erhöht, indem von Lithium zu Natrium zu Kalium übergegangen wird, dominieren repulsive Wechselwirkungen die konkurrierende Metallierungsreaktion. Das ursprünglich angestrebte Dikalium-Bisamid 2.2C ist demzufolge nicht ohne weiteres zu synthetisieren.

Im Blick auf die Synthese des Calcium-Bisamides 2.2A kommt das Kalium-Aminoamid 6a in einer Kombination aus Salzmetathese und Metallierung als Edukt zum Einsatz. Reagiert dieses in THF mit Phenylcalciumiodid bei RT, so kann eine um ca. 30 min verzögerte Bildung eines Niederschlages beobachtet werden, woraufhin sich die Suspension von gelb zu grün verfärbt. Durch das Fehlen der 6a zugehörigen Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum der resultierenden Lösung ist zunächst von einem vollständigen Umsatz dessen auszugehen. Allerdings tauchen neben den Signalen von 5 (in Abbildung 29 mit * markiert) auch zwei Signalsätze unterschiedlicher Produkte auf, von denen lediglich eines ein scharfes Methylenprotonen-Singulett bei $\delta = 3,12$ ppm ergibt. Die sich hieraus ergebenden theoretischen Reaktionspfade zu potentiell 2.2A sind vielfältig und eine Übersicht dazu findet sich in Abbildung 30: Wird zuerst die Metallierung des NH-Protons in 6a stattfinden, so entsteht ein zu 2.2B analoges Ca/K-Amid 2.2F. Unter Ausfällung von KI würde anschließend das angestrebte Calcium-Bisamid erhalten werden. Kommt es jedoch erst zur Salzmetathese, entsteht das heteroleptische Phenylcalciumamid 2.2G. Mit Blick auf die analoge Synthese des Phenylcalciumamides $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\text{Ph})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ kann dieser Schritt als wahrscheinlich angenommen werden.^[155]

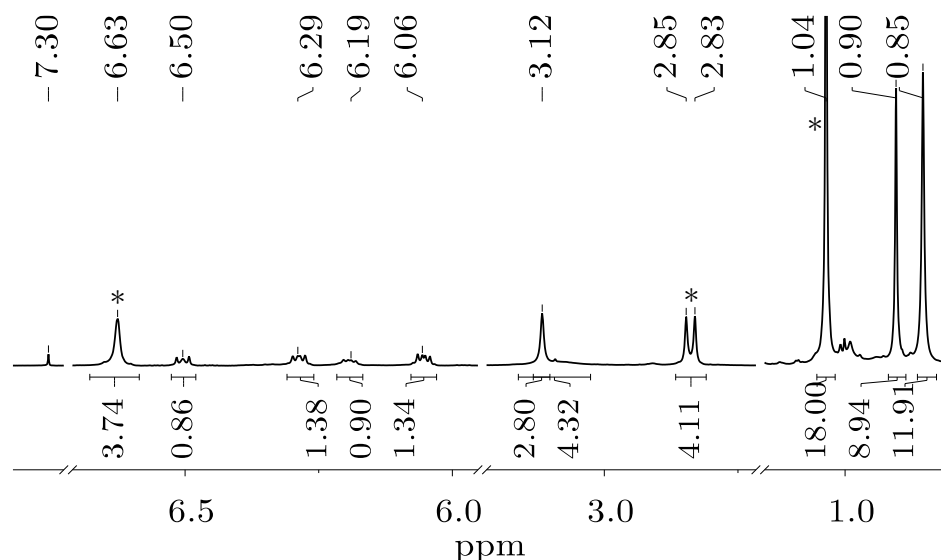


Abbildung 29: ^1H -NMR-Spektrum der Umsatzes **6a** + $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}]$ (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K). * = *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,2-diaminobenzene (**5**).

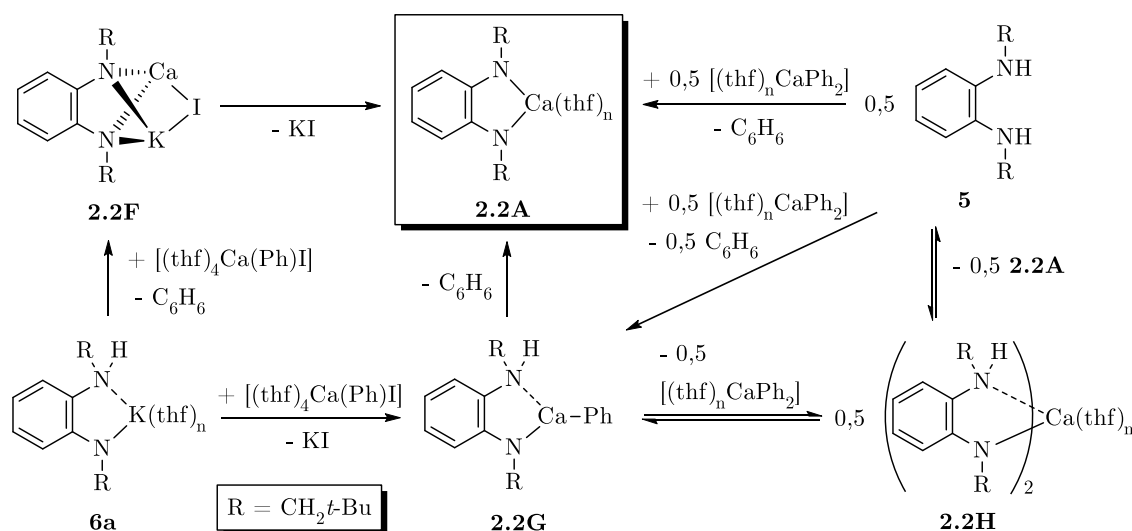


Abbildung 30: Umsetzung des Kaliumamides **6a** mit $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}]$ zu **2.2A** sowie potentielle Reaktionspfade.

Solches kann nun in einer intramolekularen Metallierung die verbleibende NH-Funktionalität unter Bildung von **2.2A** und eines Äquivalents Benzen angreifen. Andererseits besteht die Möglichkeit der Ausbildung eines SCHLENK-analogen Gleichgewichts, in Folge dessen das Phenylcalciumamid in das homoleptische Calcium-bis[*N*-neopentyl{2-(neopentylamino)phenyl}amid] **2.2H** und CaPh_2 überführt werden würde. GÄRTNER *et al.* nutzten diesen Weg zur Synthese des homoleptischen $[(\text{dme})_2\text{Ca}(\text{NPh}_2)_2]$.^[156] Ein intramolekularer Protonentransfer in **2.2H** und die Reaktion des resultierenden **5** mit intermediär gebildetem CaPh_2

können dann ebenso zu 2.2A führen. Über welche dieser Zwischenstufen die Reaktion jedoch im Detail verläuft und welcher Signalsatz der jeweils zugehörige ist, kann an dieser Stelle lediglich spekuliert werden. Gegen 2.2G sprechen fehlende Phenyl-Signale und die Stabilisierung eines Moleküls 2.2F ist aufgrund der Überlegungen zu sterischen Faktoren bzgl. des Dikalium-Bisamides unwahrscheinlich. Die Aufspaltung der Aryl-Protonensignale zu einem AA'BB' Spinsystem deutet ferner auf eine symmetrische Substitution an den Stickstoffatomen hin, was bei keinem der postulierten Intermediate der Fall ist. Wie sich *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,2-diaminobenzen (5) gegenüber anderen Basen des Calciums verhält, wird im Folgenden durch die Transaminierung mit $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ beschrieben.

Werden diese zwei Edukte in Toluol zur Reaktion gebracht, findet die Bildung eines grünlichen Niederschlages statt, welcher mit Toluol und *n*-Pentan gewaschen, im Vakuum getrocknet und in THF gelöst werden kann. Einen Vergleich durch Überlagerung von ^1H -NMR-Spektren dieses und des vorangehenden Ansatzes liefert Abbildung 31. Erneut erscheinen neben Signalen des Diamins 5 eben solche Multipletts, welche oben für die Metallierung/Metathese beschrieben sind. Die Reaktionsführung bei höheren Temperaturen hat auf diesen Umstand keinen Einfluss. Dies lässt folgende Schlüsse zu: Das Vorliegen des gemischtmetallischen 2.2F wird, wie oben angedeutet, ausgeschlossen. Des Weiteren kann eine schrittweise Deprotonierung der NH-Funktionen durch $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ zu vergleichbaren Zwischenprodukten (vgl. 2.2G und 2.2H in Abbildung 30) auf dem Weg zu 2.2A führen:

Denkbar wäre nach Transaminierung einer NH-Funktion das heteroleptische, mit 2.2G vergleichbare Calciumamid 2.2I, jedoch wird in diesem Fall kein Singulett für das koordinierende Trimethylsilylamid gefunden, was eine Zuordnung eines der Signalsätze zu 2.2I nicht unterstützt.

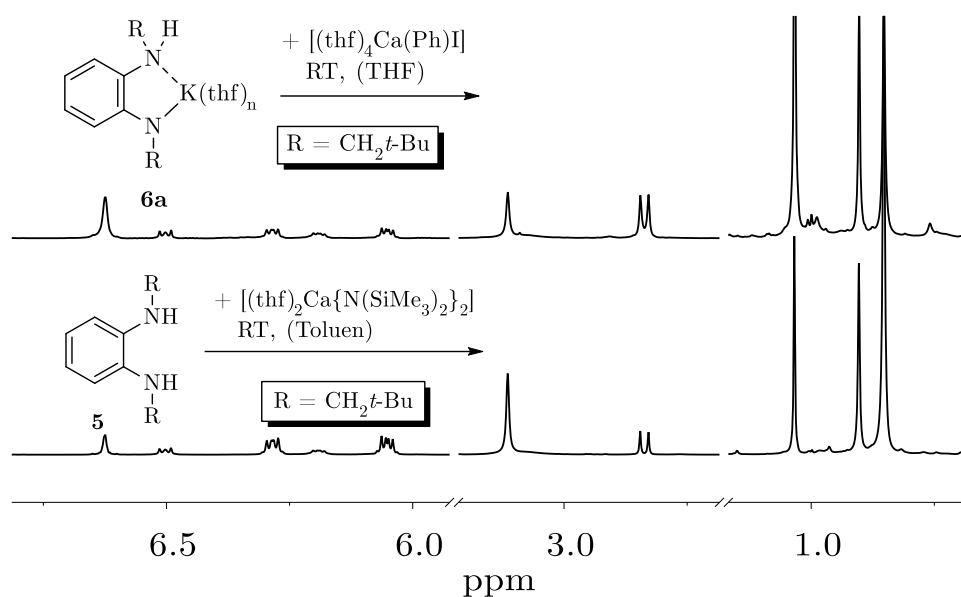


Abbildung 31: ¹H-NMR-Spektren der jeweils abgebildeten Umsätze (jeweils 400,13 MHz, [D₈]THF, 297 K).

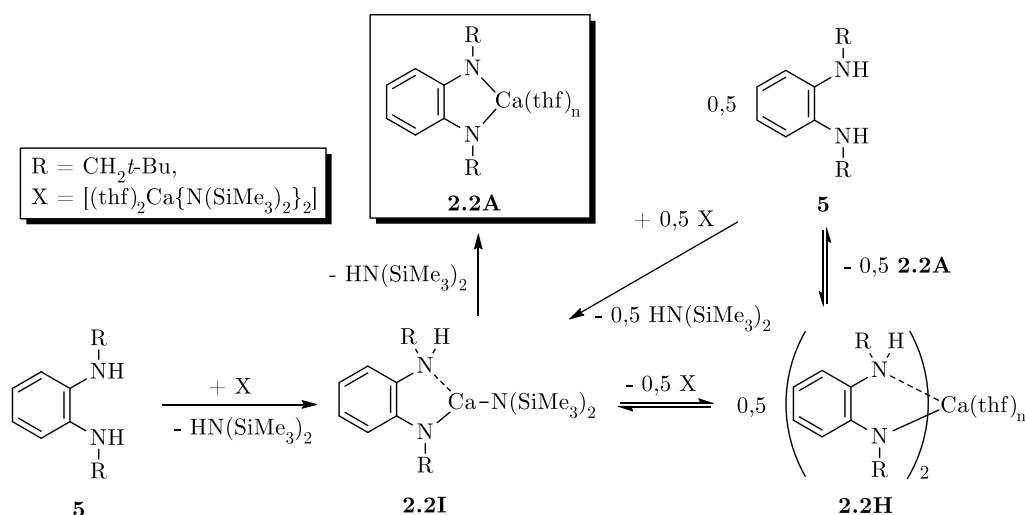


Abbildung 32: Umsetzung des Diamins **5** mit [(thf)₂Ca{N(SiMe₃)₂}₂] zu **2.2A** sowie potentielle Reaktionspfade.

Lediglich das aus **2.2I** durch Dismutierung denkbare Calcium-bis[*N*-neopentyl{2-(neopentylamino)phenyl}amid] **2.2H** ist in beiden Fällen für die Zuordnung zu einem Signalsatz zu verwenden. Der bei der Reaktion anfallende Feststoff wird mit Toluol und *n*-Pentan gewaschen, welches löslichkeitsbedingt unreactiertes bzw. durch Dismutierung anfallendes [(thf)₂Ca{N(SiMe₃)₂}₂] und **5** entfernt. Auch etwaiges **2.2I** wird durch diesen Reinigungsschritt entzogen, denn es findet sich kein Singulett für eine Silyl-Methyl-Funktion. Der erhaltene grünliche Feststoff muss also

aus 2.2H oder einer Mischung aus 2.2H und 2.2A bestehen, welche sich in THF gelöst im Gleichgewicht unter Bildung von 5 befinden. Eine Elementaranalyse ist unter gegebenen Umständen allerdings nicht durchzuführen, denn das Produktgemisch entzündet sich bei geringsten Spuren von Luft bzw. Wasser. Da im Amino-Amid 6a das verbleibende NH-Proton bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch nicht detektierbar ist, ist ein solches Verhalten auch für potentiell vorliegendes 2.2H anzunehmen.

Wird von dem Feststoff ein IR-Spektrum aufgenommen, kann eine N–H-Schwingungsbande beobachtet werden, welche verglichen mit jener des Liganden 5 bei höheren Wellenzahlen auftritt (3645 vs. 3309 cm^{-1} , s. Abbildung 33). Somit kann es als wahrscheinlich angesehen werden, dass es im Falle von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}] + 6a$ als auch $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2] + 5$ zur Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen 5, 2.2A und 2.2H kommt. Die Gründe für dieses Verhalten sind abermals nicht in der unzureichenden Acidität des zweiten NH-Protons zu suchen, denn sowohl $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ als auch C_6H_5^- sind nicht in der Lage dieses Proton zu abstrahieren.

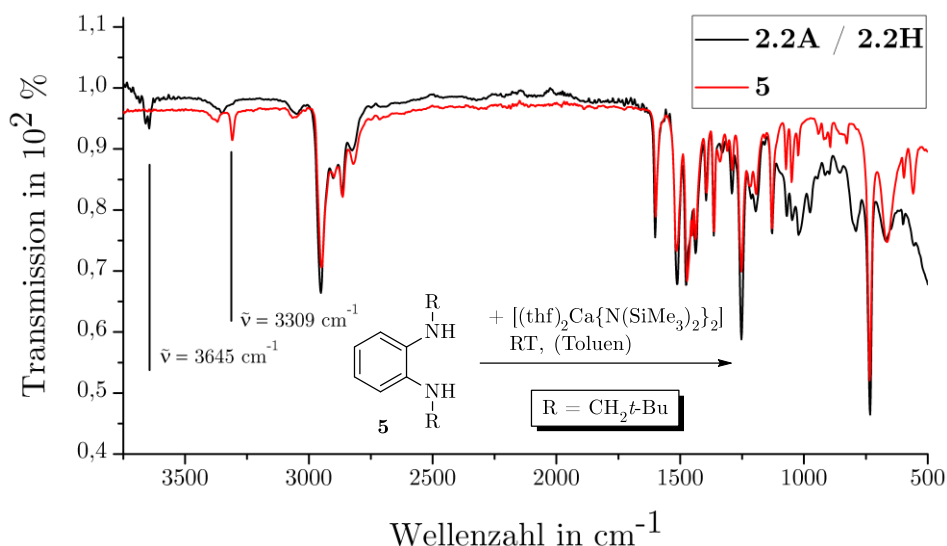
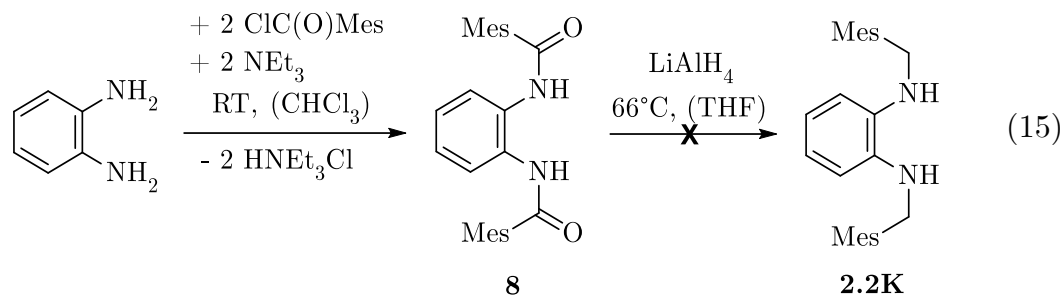


Abbildung 33: Überlagerung des IR-Spektrums des durch den abgebildeten Ansatz erhaltenen Feststoff (schwarz, inert) mit dem IR-Spektrum des Diamins 5 (rot).

Vielmehr werden erneut sterische Faktoren, hervorgerufen durch die raumerfüllenden Neopentylreste, einen dominierenden Einfluss auf die Substituierbarkeit der Aminprotonen ausüben. Es kann jedoch auch eine unzureichende Resonanzstabilisierung der negativen Ladung in $\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}_2\}^{2-}$, verbunden mit Kalium oder Calcium, die Ursache für solche Ergebnisse sein. Eine doppelte Metallierung mit Lithiumbasen kann zwar stattfinden, jedoch findet sich in Lithiumamiden ein wesentlich kovalenterer Li–N-Bindungsanteil, welcher die Ladungsdichte am Amid-Stickstoff herabsetzt. Auch können Lithium und Calcium simultan in 2.2B am deprotonierten Liganden koordinieren, jedoch nur in Verbindung mit Iodid, welches die positive Ladung der Metalle und somit die Ionizität der M–N-Bindung reduziert. Um diese These zu überprüfen, werden im Folgenden Umsetzungen mit weiteren *N*-Alkyl-substituierten 1,2-Diaminobenzenen untersucht.

2.2.2 Weitere *N*-Alkyl-Substitutionen

Um den Einfluss der am Stickstoffatom des *o*-Phenylendiamins gebundenen Alkylreste auf den Verlauf der Metallierung mit Kaliumbasen zu untersuchen, werden zwei weitere Derivate unterschiedlichen sterischen Anspruchs synthetisiert. Es handelt sich dabei um *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylbenzyl)-1,2-diaminobenzen (2.2K) und *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,2-diaminobenzen (11), deren Synthesen im Folgenden näher ausgeführt sind. Das bislang nicht literaturbekannte 2.2K sowie dessen Vorstufe 8 sollten nach gleicher Prozedur wie Substanz 5 erhältlich sein (Reaktion 15). Dort zeigt sich allerdings, dass die Reduktion des erfolgreich isolierten Carbonsäureamides 8 mit Lithiumalanat auch nach siebentägiger Reaktionszeit laut DC bzw. NMR nur in sehr geringem Maße abläuft und vorrangig 8 vorliegt. Als Grund hierfür kann der sterische Anspruch der Mesitylreste herangezogen werden, welcher die notwendige Bildung von Aluminaten verhindert.



Wird das Carbonsäureamid **8** mit einem Überschuss $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ als Reduktionsmittel umgesetzt, zeigt sich ein etwas gesteigerter, wenn auch relativ geringer Umsatz. Nach wässriger Aufarbeitung können farblose Kristalle erhalten werden, die zwar keine genügende Qualität für die RSA besitzen, jedoch auf anderem Wege hinreichend charakterisiert werden können: Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zunächst alle Signale eines Moleküls **2.1K** mit den erwarteten Integralverhältnissen (Abbildung 34).

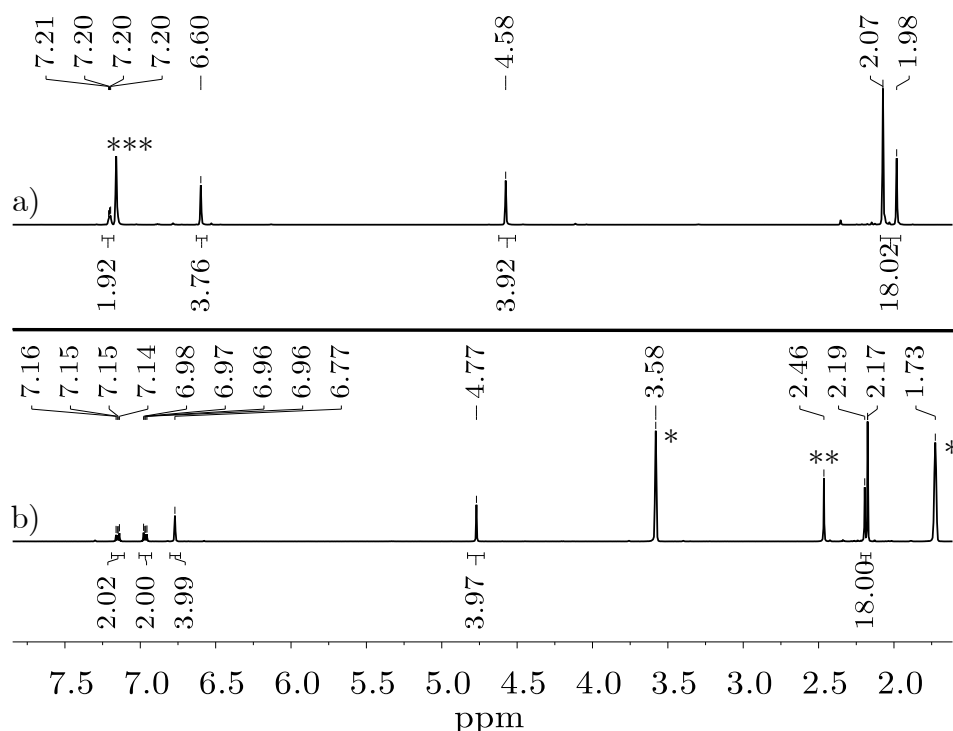


Abbildung 34: Gegenüberstellung von ^1H -NMR-Spektren von **9**: a) 600,15 MHz, C_6D_6 , 298 K. b) 400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K. * = $[\text{D}_8]\text{THF}$, ** = H_2O , *** = C_6D_6 , ein Aryl-Multiplett verdeckend.

Die erneut auftretende AA'BB' Struktur der Phenylen-Multipletts (im Falle von C_6D_6 z.T. durch das Lösungsmittelsignal verdeckt) deutet auf eine symmetrische

Substitution beider NH-Funktionen hin. Zudem sind die Singulettts bei $\delta = 4,77$ ppm ($[\text{D}_8]\text{THF}$) bzw. $\delta = 4,58$ ppm (C_6D_6) indikativ für die Umwandlung der Carbonyl- zur Methylengruppe. Wie schon im Falle von 5 können keine Signale der NH-Protonen in $[\text{D}_8]\text{THF}$ detektiert werden. Auch bei der in C_6D_6 gelösten Probe lassen sich keine NH-Gruppen erkennen. Zur Vollständigkeit wird zusätzlich ein protonengekoppeltes ^{11}B -NMR-Spektrum der Probe angefertigt, welches das Vorhandensein borhaltiger Spezies im isolierten Material belegt. Wie in Abbildung 35 dargestellt wird ein breites Singulett bei $\delta = 24,7$ ppm gefunden, welches sowohl für B–H, jedoch auch für B–OH-Funktionalitäten spricht.^[157]

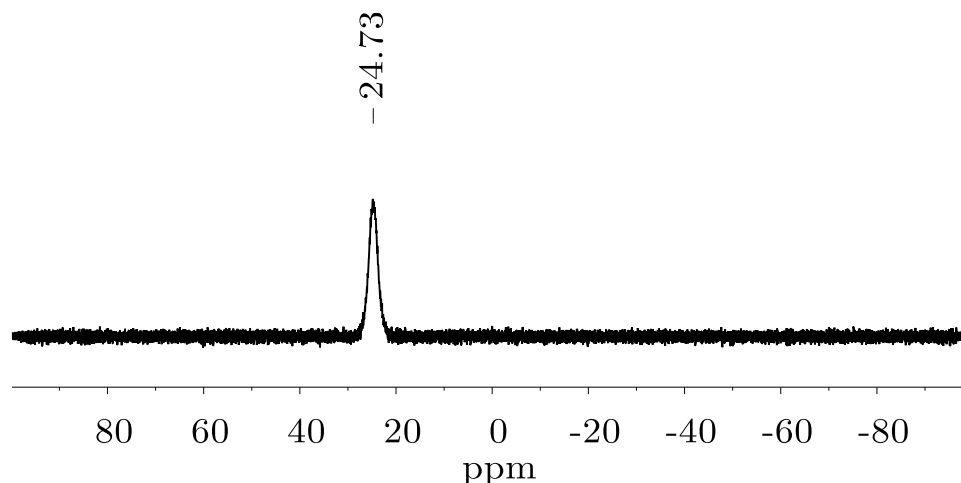


Abbildung 35: ^{11}B -NMR-Spektrum von 9 (192,55 MHz, C_6D_6 , 298 K).

Für das Vorliegen eines Borans spricht die IR-Schwingungsbande bei 2612 cm^{-1} , welche charakteristisch für B–H-Vibrationen ist (siehe Abbildung 36, vgl. Tabelle 2).^[157a, 157c, 158] Schließlich kann die farblose kristalline Substanz aus dieser Synthese als 1,2-Phenylen-*N,N'*-bis(2,4,6-trimethylbenzyl)-diaminoboran (9) charakterisiert werden, denn zusätzlich zur übereinstimmenden Elementaranalyse ergeben massenspektrometrische Untersuchungen einen Molpeak bei $m/z = 382$, was dessen molarer Masse entspricht ($M(9) = 382,36\text{ g/mol}$). Es kann also davon ausgegangen werden, dass einerseits die Reduktion der Carbonylfunktionen in 8 stattfindet, jedoch anschließend das intermediär gebildete 2.2K durch den Überschuss BH_3 zum Diaminoboran 9 weiterreagiert (Reaktion 16).

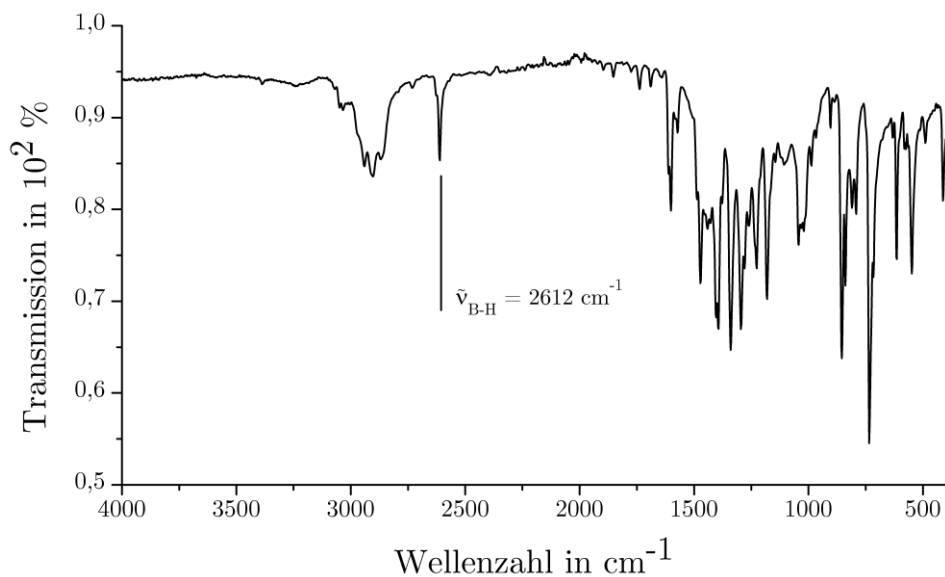


Abbildung 36: IR-Spektrum von 9.

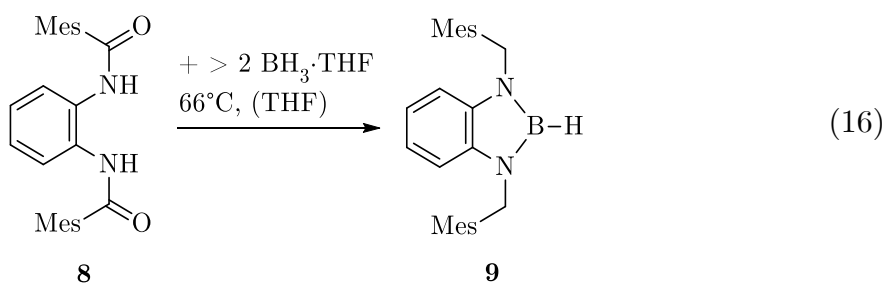
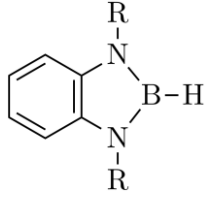
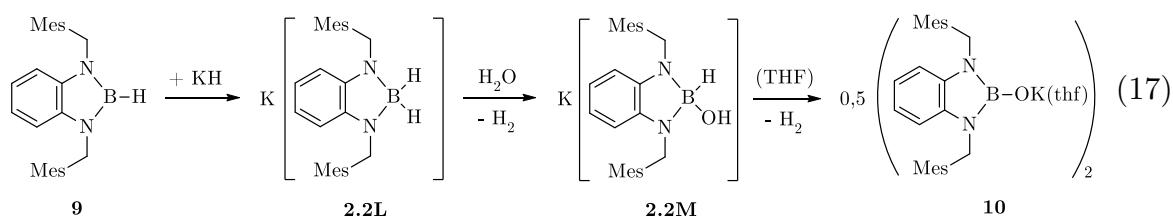


Tabelle 2: Vergleich von NMR- und IR-spektroskopischen Daten einiger Diaminborane mit denen von 9.

	$\delta_{\text{B-H}}(^1\text{H})$ in ppm	$\delta_{\text{B-H}}(^{11}\text{B})$ in ppm	$\nu_{\text{B-H}}$ in cm^{-1}	Lit.
R = $\text{CH}_2\text{P}(t\text{-Bu})_2$	5,36	26,4	2608	[158d], [158b]
R = Me	4,61	25,8	2607 ^a	[157a], [158c]
R = $\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}(i\text{-Pr})_3$	n.b.	26,2	2585	[157c]
R = CH_2Mes (9)	n.b.	24,7	2612	diese Arbeit

^a IR-Schwingungsbande für R = Ad,[158c] n.b. = nicht beobachtet.

In der zunächst durch das ^1H -NMR-Spektrum hervorgerufenen fälschlichen Annahme, bei Verbindung 9 handle es sich um das Diamin 2.2K, wird der Versuch einer Metallierung mit einem Überschuss Kaliumhydrid unternommen. Aus der schwach gelb gefärbten THF-Lösung scheiden sich bei Raumtemperatur farblose Kristalle ab, aus denen die in Abbildung 37 gezeigte Molekülstruktur von 10 erhalten wird. Bei dieser unerwarteten Verbindung handelt es sich um das Kaliumsalz einer Diaminoborinsäure, zu dessen Entstehung zwei unterschiedliche Reaktionswege in Frage kommen. Als Sauerstoffquelle werden Spuren von Wasser in dem eingesetzten Lösungsmittel angenommen, welche zunächst mit dem hydridischen Wasserstoffatom in 9 unter Entwicklung von H_2 zur Borinsäure reagieren können. Anschließend besteht die Möglichkeit einer Deprotonierung durch Kaliumhydrid zum Produkt 10. Allerdings widerspricht die wässrige Aufarbeitung an Luft in Reaktion 16 (s. 4.2.6) dieser Variante, nach der die Borinsäure schon dort anstelle von 9 vorliegen müsste. Weiterhin stützt auch das Fehlen des Singulett eines B–OH-Protons, welches bei ca. 2,7 ppm in C_6D_6 resoniert,^[157d] diesen Reaktionsweg nicht. Das Diaminoboran 9 kann allerdings mit KH zu einem Diaminoboranat 2.2L reagieren, welches anschließend mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff das intermediäre Kaliumhydroxyborhydrid 2.2M bildet.



Ein mit 2.2M vergleichbares Molekül ist zwar bislang nicht literaturbekannt, jedoch sind Kalium- und Natrium-hydroxyborhydride $(\text{BH}_3\text{OH})\text{K}/\text{Na}$ bereits hinsichtlich Synthese und Reaktivität untersucht worden.^[159] Nach Abspaltung eines weiteren Äquivalents Wasserstoff formiert sich somit das Kaliumsalz 10. Kalium-1,2-phenylen-*N,N'*-bis(2,4,6-trimethylbenzyl)-diaminoborinat (10) kristallisiert als Dimer, in dem das Kaliumion zwischen den Sauerstoffatomen zweier Borinat-Anionen verbrückt. Zentraler Bestandteil dieser Anordnung ist ein K_2O_2 -Vierring,

welcher mit Innenwinkeln von $\angle\text{OKO} = 94,16(3)^\circ$ bzw. $\angle\text{KOK} = 85,84(3)^\circ$ und K–O-Abständen von 255,46(11) bzw. 260,14(11) pm nahezu quadratisch ist. Die Koordinationssphäre des verzerrt tetraedrisch umgebenen Kaliumions wird darüber hinaus von einer K- π -Aren-Wechselwirkung zu einem der Mesitylreste und der Koordination eines Moleküls THF vervollständigt. Zu Letzterem bildet es eine Bindung mit der Länge von 272,15(12) pm aus, welche aufgrund der nicht vorhandenen Ladung an O2 etwa 12 – 17 pm länger ist als solche zu den anionischen Atomen O1 / O1A.

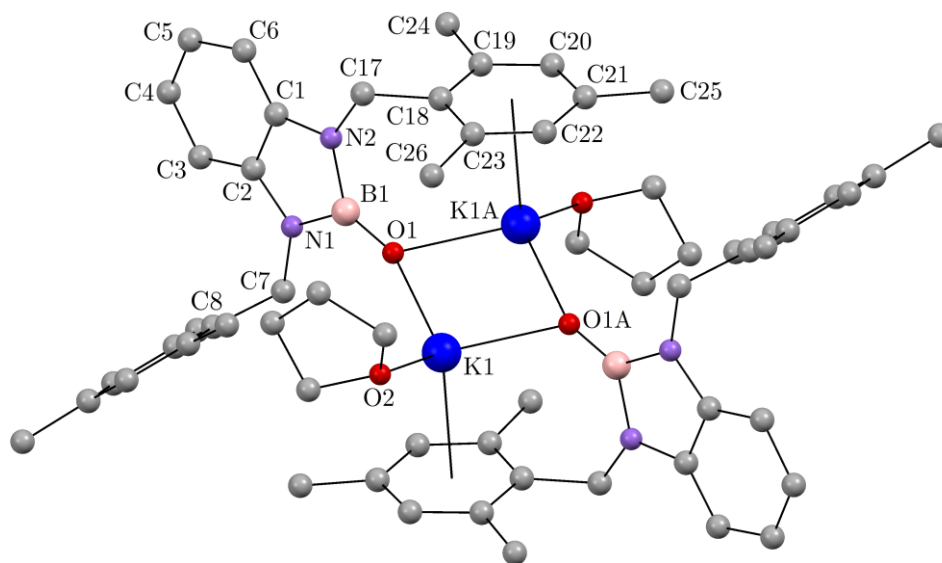


Abbildung 37: Molekülstruktur von $[(\text{thf})\text{KOB}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-CH}_2\text{Mes)}_2\}_2]_2$ (10). Zur Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die mit “A” gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $(-x+1, -y+1, -z+1)$ erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: K1–O1 255,46(11), K1–O2 272,15(12), K1–O1A 260,14(11), K1–Z_{Ar} 293,7,^a B1–O1 130,46(19), B1–N1 148,96(19), B1–N2 149,24(19), O1–K1–O2 115,67(4), O1–K1–O1A 94,16(3), O2–K1–O1A 130,04(4), K1–O1–K1A 85,84(3), B1–O1–K1 156,36(10), B1–O1–K1A 117,63(9), N1–C7–C8 116,23(12), N2–C17–C18 114,67(12). ^a Auf Grundlage von Mercury 3.6.^[151]

Die Koordination des Kaliumions am Mesitylrest bewirkt, dass der planare C₂N₂B-Fünfring um die B–O Achse zur K₂O₂-Ebene um 69,86° geneigt ist. Aufgrund dessen findet sich auch ein kleinerer Winkel B1–O1–K1A von 117,63(9)° im Vergleich zum Kaliumion K1, welches in den Mesitylrest des zweiten Moleküls koordiniert (B1–O1–K1 156,36(10)°). Die Interaktion des Kaliumions mit den π -Elektronen hat jedoch nur einen geringen Einfluss auf den NCC-Winkel am Methylen-Kohlenstoffatom C17 im Vergleich zu C7. Während in der Molekülstruktur eine Inäquivalenz der CH₂Mes-

Reste festgestellt werden kann, findet sich im ^1H -NMR-Spektrum lediglich ein Signalsatz für deren Protonen (Abbildung 38). Somit ist der Ersatz der K- π -Aren-Interaktion durch koordinierendes THF und eine Aufhebung der Unterscheidbarkeit der stickstoffgebundenen Substituenten anzunehmen.

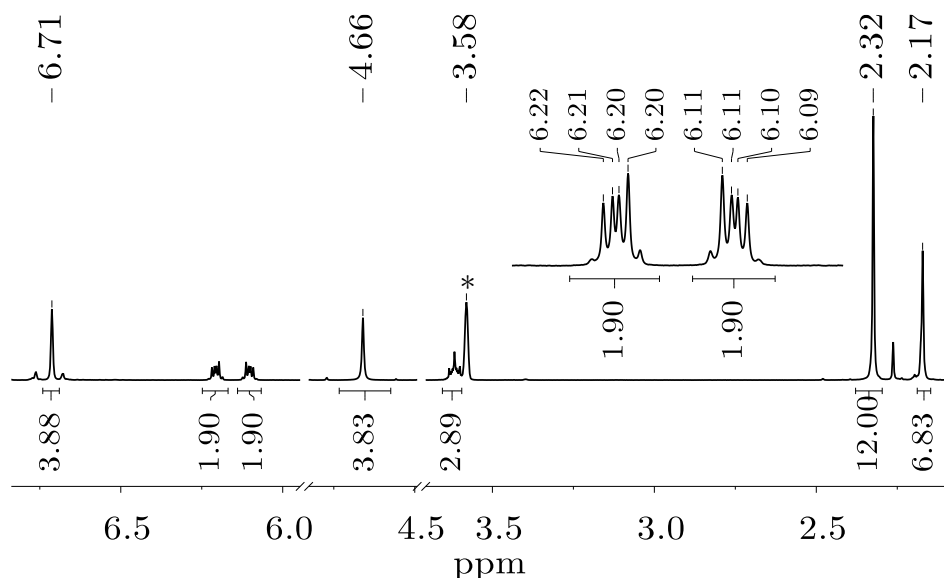
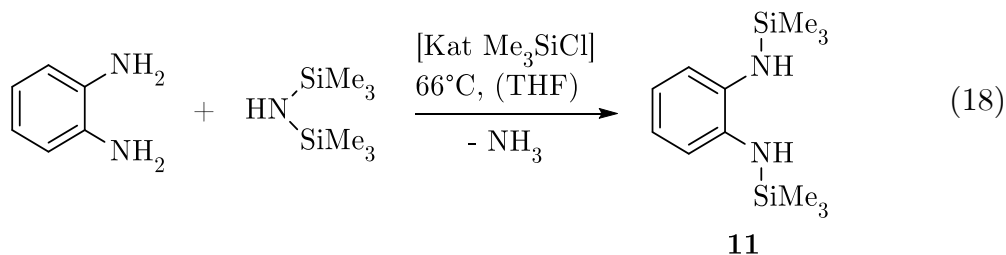


Abbildung 38: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})\text{KOB}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-CH}_2\text{Mes)}_2\}_2]_2$ (10) (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K). * = $[\text{D}_8]\text{THF}$.

Schließlich stellen sich bei der Synthese von 2.1K im Hinblick auf die Isolierung von Dikalium- bzw. Calcium-Bisamiden einige schwer zu überbrückende Schwierigkeiten heraus. Da dieses Substitutionsmuster also nicht zum gewünschten Ergebnis führt, wird mit *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,2-diaminobenz (11) weiterverfahren. Dieses wird nach einer Literaturvorschrift synthetisiert, welche die Silylierung von *o*-Phenylendiamin mit Hexamethyldisilazan unter Bildung von Ammoniak und katalytischem Einsatz von Trimethylchlorsilan vorsieht (Reaktion 18).^[160]



Die Aryl-Signale im ^1H -NMR-Spektrum von 11 bei $\delta = 6,94 - 6,84$ ppm weisen aufgrund der symmetrischen Substitution wieder eine charakteristische Aufspaltung auf, die mit derjenigen von 5, 8, 9 und 10 vergleichbar ist (siehe Abbildung 39 a). Neben dem scharfen Singulett der SiMe_3 -Reste kann in C_6D_6 auch ein breites Signal der NH-Protonen bei $\delta = 3,01$ ppm detektiert werden. Wird dieses farblose, sich an Luft zersetzende Öl mit einem Überschuss Kaliumhydrid in THF versetzt, hat dies eine starke Gasentwicklung und eine intensiv blaue Verfärbung zur Folge. Beim Betrachten des ^1H -NMR-Spektrums der nach 1,5 h grün gefärbten Reaktionsmischung fällt auf, dass die Symmetrie der Arylprotonen aufgehoben ist und statt ursprünglich nur einem nun zwei Methyl-Singulets zu finden sind (Abbildung 39 b). Weiterhin ist durch das nicht vorhandene NH-Signal von einem Umsatz beider Aminofunktionen auszugehen, da eine einfache Deprotonierung sehr wahrscheinlich zu einer Verbreiterung der restlichen Signale führen würde.

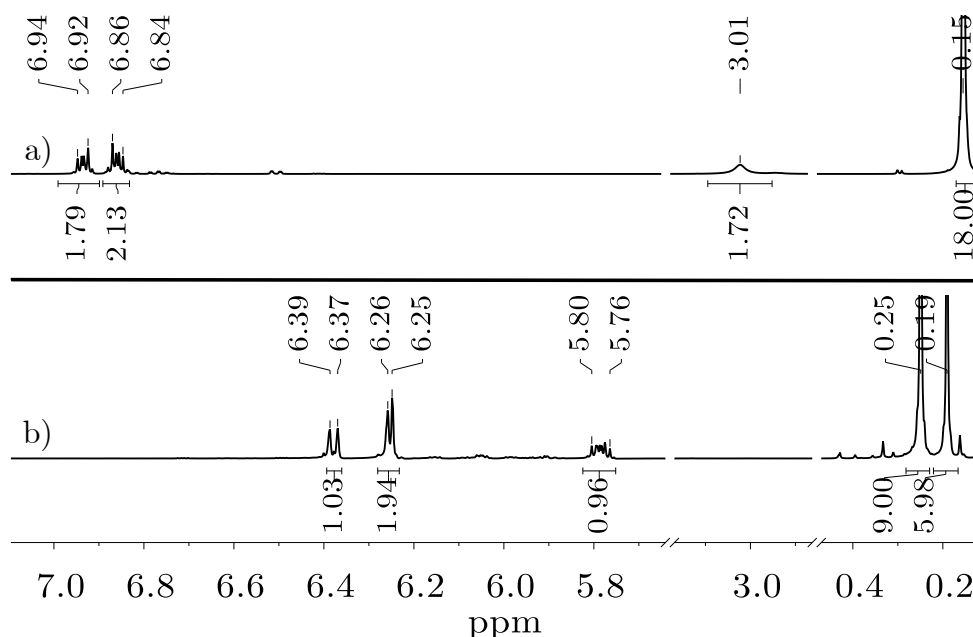
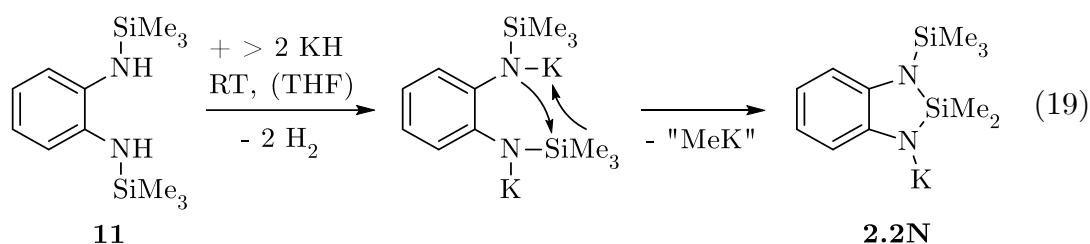


Abbildung 39: Gegenüberstellung des ^1H -NMR-Spektrums von 11 (a, 400,13 MHz, C_6D_6 , 297 K) mit dem des Umsatzes $11 + > 2 \text{ KH}$ (b, 400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K).

Im Zusammenhang mit dem Erscheinen eines neuen Silylmethyl-Singulets bei $\delta = 0,19$ ppm kann die Migration einer der beiden Trimethylsilylgruppen als Erklärung herangezogen werden. In Frage kommt zum einen die Umwandlung des N,N' - in das N,N -Bis(trimethylsilyl)-Derivat, welches auch thermisch im

Gleichgewicht mit 11 steht.^[160] Jedoch würde demzufolge ein Integralverhältnis von Aryl : Silyl von 4:18 zu erwarten sein. Neben diesem von STEWART *et al.* beschriebenen Sachverhalt wurde außerdem berichtet, dass der Umsatz von *N*-Silyl-substituierten *o*-Phenylendiaminen mit Lithiumalkylen zu diversen Umlagerungen führt. So konnte beispielsweise das Amin 11 mit einem Äquivalent *n*-BuLi in siedendem THF in das 1-Trimethylsilyl-2-dimethylsilabenzimidazolin umgewandelt werden.^[160] Eine Vergleichbare Reaktion ist auch in diesem Fall zu erwarten (Reaktion 19): Im zunächst entstehenden Dikalium-1,2-phenylen-bis(trimethylsilylamid) kommt es zum intramolekularen nucleophilen Angriff des Kaliumamids an der Trimethylsilylgruppe, woraufhin der Ringschluss zum Dimethylsilabenzimidazolinid 2.2N erfolgt. Das hierdurch abgespaltene, nicht näher charakterisierte Methylkalium fällt als schwerlöslicher gelber Feststoff an, was während dieser Reaktion beobachtet wird.

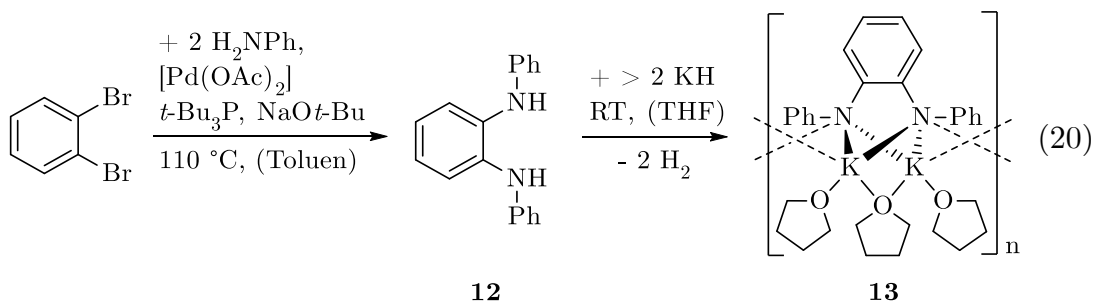


Aufgrund der nicht förderlichen Eigenschaften dieses Diamins bzgl. Metallierungen werden an solchem keine weiteren Untersuchungen vorgenommen als auch keine weiteren *N*-Alkyl-substituierten Derivate behandelt. Das Substitutionsmuster eines Aryl-Alkyl-Amins wird unter 2.4 erneut aufgegriffen, nachdem im folgenden Abschnitt *N*-Aryl-1,2-phenylendiamine untersucht wurden.

2.3 *N*-Aryl-Phenylendiamide

2.3.1 *N,N'*-Diphenyl-1,2-diaminobenzen

N-Aryl-substituierte Phenylendiamine bilden aufgrund der Möglichkeit einer zusätzlichen Ladungsdelokalisation in die Arylreste stabilere Anionen, als es im Vergleich mit den *N*-Alkyl-substituierten Derivaten der Fall ist. Folglich sinkt der pK_a -Wert der Aminprotonen, welche durch weniger starke Alkali- als auch Erdalkalimetallbasen deprotoniert werden können. Mit Fokus auf einen Vergleich der Kaliumamid-Strukturen wird neben der Metallierung mit Calciumverbindungen auch die Salzmetathese zur Synthese der jeweiligen Erdalkalimetallderivate angestrebt. Daher wird das Diamin **12**, welches über eine HARTWIG-BUCHWALD-Aminierung aus 1,2-Dibrombenzen erhältlich ist,^[161] zur Wahrung einer größtmöglichen Vergleichbarkeit zur Synthese von **6a** zunächst ebenfalls mit einem Überschuss an Kaliumhydrid umgesetzt.



Nach Entfernen des Überschusses an Kaliumhydrid bleibt eine intensiv grün-braun gefärbte Lösung zurück, welche, wie Reaktion 20 zu entnehmen ist, das THF-Addukt des Dikalium-1,2-phenylenbis(phenylamides) **13** enthält. Dieses lässt sich aus konzentrierter Lösung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ als kristalliner Feststoff erhalten, isolieren und strukturell charakterisieren (siehe Abbildung 40). Wie schon in **6** und **7** sind die KN_2 -Ebenen gegenüber der N_2C_2 -Ebene verdreht ($\chi_{\text{K1_13}} = 51,98^\circ$ und $\chi_{\text{K2_13}} = 50,35^\circ$), weisen hier jedoch wesentlich kleinere Torsionswinkel auf, was dem geringeren sterischen Anspruch der Phenylreste zugeschrieben werden kann. Auch wird dadurch nun eine Deprotonierung beider NH-Funktionen ermöglicht.

Die Kaliumionen sind verbrückend zwischen den tetraedrisch umgebenen Stickstoffatomen angeordnet und mit je einem terminal gebundenen und einem, zwischen K1 und K2 verbrückenden THF-Molekül koordiniert. Hiernach kann die Molekülstruktur von 13 als tetracyclische Anordnung von zwei C_2N_2K Fünf- und zwei NK_2O Vierringen beschrieben werden. Die Kaliumionen weisen mit $KZ = 5$ eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung auf: O3 und N1 befinden sich axial mit einem Winkel von $163,70(10)^\circ$ (O3–K2–N1) zu K2, wohingegen N2, O2 und N1#1 mit einer Winkelsumme von $351,19^\circ$ um K2 die äquatorialen Positionen einnehmen. Die K–N-Bindungslängen in der monomeren Einheit (Abbildung 40, links) bewegen sich mit leichten Abweichungen in einem Bereich von 279,5(3) bis 284,3(3) pm, was einer gleichmäßigen Verteilung der negativen Ladung auf beide Stickstoffatome gleichkommt.

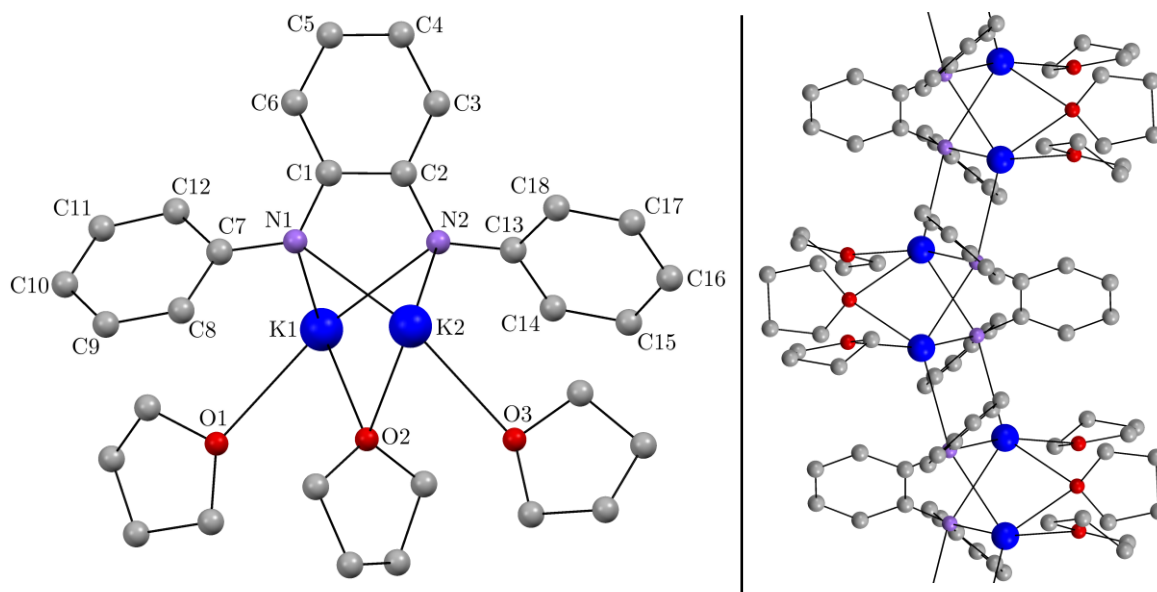


Abbildung 40: Molekülstruktur von $[(thf)_3K_2\{C_6H_4-1,2-(N-Ph)_2\}]$ (13, links) sowie ein Ausschnitt aus dem Koordinationspolymer (rechts, die Atome des benachbarten Moleküls sind im Folgenden gekennzeichnet mit "#1"). Zur Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: K1–N1 284,0(3), K1–N2 282,0(3), K1–N2#1 293,2(3), K2–N1 279,5(3), K2–N1#1 290,8(3), K2–N2 284,3(3), K1–O1 280,6(3), K1–O2 274,7(3), K2–O2 275,6(3), K2–O3 280,1(3), N1–C1 140,6(5), N1–C7 138,4(5), N2–C2 140,5(5), N2–C13 136,5(5), N1–K1–N2 59,90(8), N1–K2–N2 60,15(8), N2–K1–N2#1 90,54(9), K1–N2–K1#1 89,46(9), K1–N1–C1 101,1(2), K1–N1–C7 87,0(2), K2–N2–C2 101,3(2), K2–N2–C13 88,6(2), O3–K2–N1 163,70(10), C1–C2–C3 117,5(4), C14–C13–C18 114,9(3).

Werden die Bindungsabstände von den Stickstoffatomen zu den Phenylsubstituenten mit denen zum Phenylen-Rückgrat verglichen, so fällt auf, dass Erstere (N2–C13 136,5(5) pm) deutlich kürzer als die Letztgenannten (N2–C2 140,5(5) pm) sind. Hieran zeigt sich, dass die Delokalisation der negativen Ladung bevorzugt auf die N–Ph-Einheiten, resultierend in partiellem C=N-Doppelbindungscharakter, fällt. Auch findet sich dadurch erneut im Phenylrest ein spitzerer *ortho-ipso-ortho* Winkel von 114,9(3)°, welcher wiederum spitzer ist als der entsprechende Winkel in der Phenyleneinheit (117,5(4)°). Weiterhin sind die K–N–C_{Ph}-Winkel wesentlich kleiner als jene zum Phenylen-Rückgrat, was auf eine elektrostatische Anziehung zwischen Kalium und den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylreste hindeutet. Letztlich können die Metallionen zum Stickstoffatom des Nachbarmoleküls (jeweils gekennzeichnet mit „#1“) Abstände von 293,2(3) bzw. 290,8(3) pm einnehmen, was deren Koordinationslücke schließt. Dadurch bilden sich nahezu rechteckige (KN)₂ Einheiten ($\angle \text{NKN} = 90,54(9)^\circ$ und $\angle \text{KNK} = 89,46(9)^\circ$), aus der eine Anordnung als Koordinationspolymer resultiert. Wird ein Vergleich zu verwandten Dikalium-Bisamiden gezogen, so wird deutlich, dass mit zunehmendem sterischen Anspruch der N-gebundenen Reste eine solche Verknüpfung ungünstiger wird: Das Dikalium-Diazabutadiendiid [(thf)₅K₂{C₂H₂-1,2-(N-Dipp)₂}] (Abbildung 41, Mitte) weist eine monomere Molekülstruktur auf, in der die fünfte Koordinationsstelle am Kaliumion durch die Ligation eines weiteren THF-Moleküls besetzt ist.^[162]

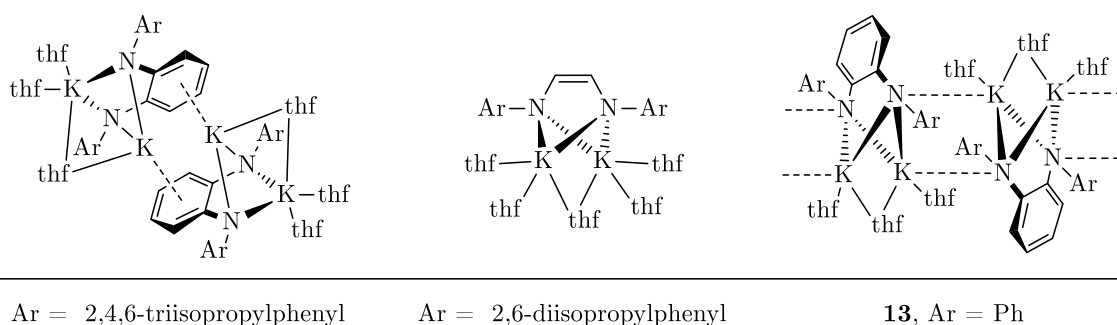


Abbildung 41: Vergleich der Festkörperstruktur von **13** mit denen anderer Dikalium-Bisamide.

Im *N,N'*-Bis(triisopropylphenyl)-Derivat $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-Tripp)}_2\}]_2$ findet sich durch die η^6 -Koordination eines der beiden Metallionen in die Phenylen-Brücke des Nachbarmoleküls dagegen eine dimere Struktur.^[163]

Werden die gelben Kristalle von 13 in THF gelöst, so resultiert erneut eine intensiv grün-braun gefärbte Lösung, die wie auch im Falle der Reaktionsmischung kein verwertbares NMR-Spektrum liefert. Auch bei höher konzentrierten Proben finden sich neben den intensiven Signalen des (deutierten) THF lediglich ein scharfes und ein breites Singulett, welche zudem wenig intensiv und keinen Protonen des Produkts zuzuordnen sind (siehe Anhang A4). Ein Umstand, der zu solch einem Ergebnis führen würde, ist die Ausbildung radikalischer Spezies in Lösung, welche zu einem paramagnetischen Shift der chemischen Verschiebungen führt. Das EPR-Spektrum einer verdünnten Lösung von 13 in THF mit einem g-Faktor von 2,003 beweist das Vorliegen eines freien organischen Radikals (Abbildung 42). Diese Beobachtung ist zu vergleichen mit der Bildung von Radikalanionen nach der Metallierung von $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(NH-Tripp)}_2$ mit Rubidium- und Cäsiumbasen: Die von ROBINSON *et al.* isolierten Rb- bzw. Cs-Amide weisen eine vergleichbare Form des EPR-Spektrums auf, was den Vorschlag des in Abbildung 40 gezeigten Komplexes 2.3A untermauert.^[163]

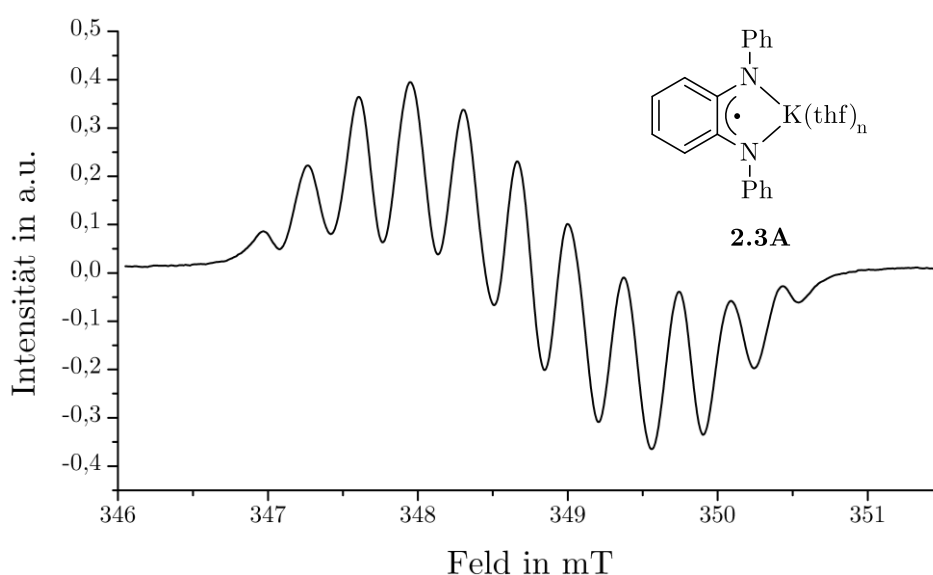


Abbildung 42: EPR-Spektrum einer 3,7 mM Lösung von 13 in THF, die das Radikal 2.3A enthält.

Da die ermittelte Gesamtanzahl der Spins lediglich bei $9,6 \cdot 10^{15}$ liegt und somit einer Spindichte von 4,3 % entspricht, kann diese Verbindung jedoch als Nebenprodukt angesehen werden, welches aus einer Oxidation mit Spuren von Sauerstoff resultiert. Auch denkbar ist eine Dissoziation von 13 in Kalium und 2.3A. Mit dem Dikalium-Bisamid 13 ist es allerdings nicht möglich, im Zuge einer Salzmetathese das entsprechende Calciumderivat 2.3B zu isolieren. Ein Umsatz in THF findet zwar statt (Fällung von KI und NMR-Signalverschiebung verglichen mit 12, siehe Abbildung 43 c), jedoch ist der Anteil an Nebenprodukten relativ hoch, was der Verunreinigung von 13 mit radikalischen Monokaliumamiden zuzuschreiben ist. Um die genannten Schwierigkeiten zu umgehen, bietet sich eine Transaminierung von 12 mit $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ an. Die Reaktionsführung in Toluol bietet den Vorteil einer Fällung potentiell entstehender ionischer Verbindungen, zu welchen das betreffende Calcium-Bisamid gezählt werden kann. In der Tat kann durch diesen Ansatz ein sehr hydrolyseempfindlicher, gelber Feststoff gefällt sowie durch Filtration und Waschen mit *n*-Pentan isoliert werden. Das entsprechende ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 43 b) gezeigt:

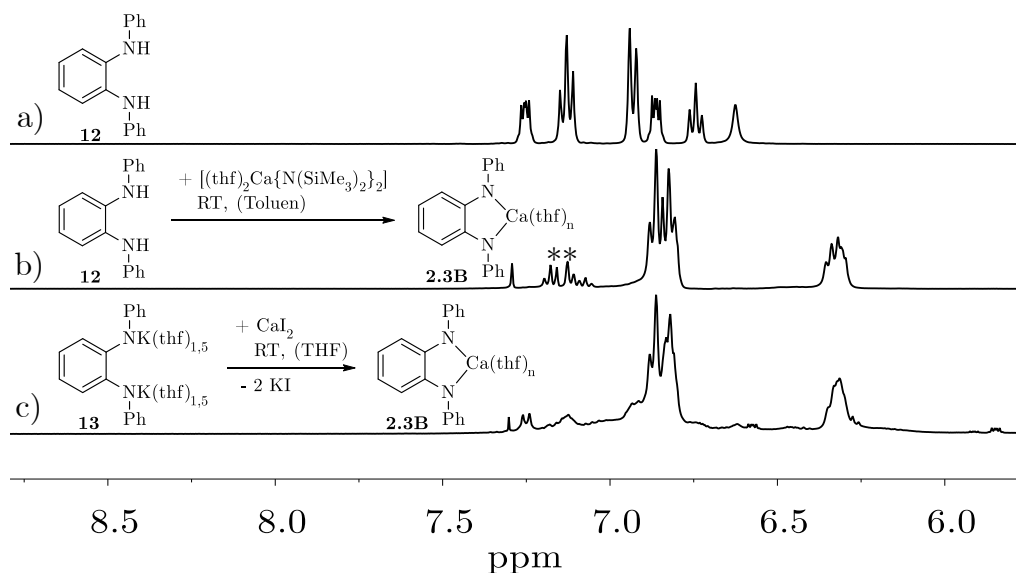


Abbildung 43: ^1H -NMR-Spektren (Arylbereich) von 12 (a) und der abgebildeten Reaktionsansätze (c) und (b) (jeweils 400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K). ** = nicht charakterisierte Verunreinigungen.

Aus Gründen der Abwesenheit charakteristischer Signale im Verschiebungsbereich von $\delta = 0 - 5,75$ ppm ist lediglich der Arylbereich der jeweiligen Verbindungen (a, b) bzw. des Reaktionsansatzes (c) dargestellt. Zunächst wird deutlich, dass sowohl durch die Metathese von 13 als auch durch Transaminierung von 12 das gleiche Hauptprodukt erhältlich ist. Da jedoch neben 13 auch radikalische Spezies in THF-Lösung vorliegen, ist nicht von einem einheitlichen Reaktionsverlauf für die Metathese auszugehen. Dies spiegelt sich in einer Erhebung des Untergrundes und einer leichten Signalverbreiterung wider. Auch sind in Spektrum c) geringe Spuren von Hydrolyse zu erkennen, was bei einem Vergleich mit dem des Liganden a) deutlich wird. Dagegen weist der durch Transaminierung erhaltene gelbe Feststoff nur geringe Verunreinigungen auf. Ein Integralverhältnis von 10:4 deutet darauf hin, dass jene Multipletts bei $\delta = 6,84$ und $6,33$ ppm durch alle Protonen eines potentiellen Calcium-1,2-bis(phenylamido)benzens 2.3B hervorgerufen werden. Weiterhin zeigt das IR-Spektrum dieser Probe nach Kontakt mit Luft ein Anwachsen der für den Liganden 12 charakteristischen NH-Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 3379 \text{ cm}^{-1}$ sowie große Ähnlichkeiten der Resonanzen im Fingerprint-Bereich.

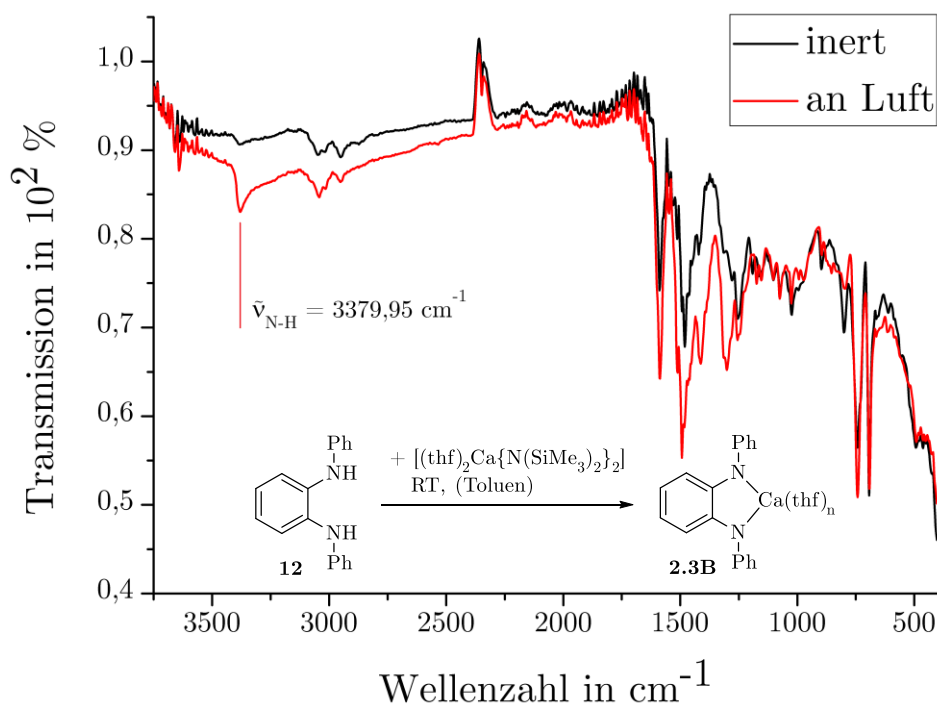
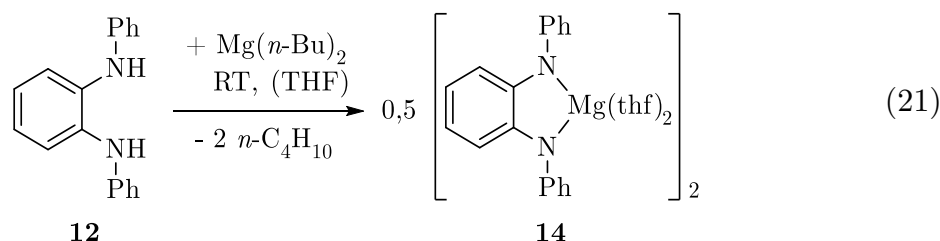


Abbildung 44: Überlagerung der IR-Spektren des durch Transaminierung erhaltenen gelben Feststoffes vor (schwarz, inert) und nach Hydrolyse an Luft (rot).

Jedoch kann dieser gelbe, pyrophore Feststoff unter gegebenen Umständen keiner Elementaranalyse unterzogen werden, ohne mindestens Spuren von Zersetzung zu zeigen. Diverse Bemühungen, für die RSA geeignetes kristallines Material zu erhalten, bleibt auch mit Hilfe verschiedener Donorlösungsmittel ohne Erfolg.

Hingegen lässt sich durch Metallierung das entsprechende Magnesium-Bisamid isolieren: In THF setzt sich das Diamin **12** mit Di-*n*-butylmagnesium unter Entstehung zweier Äquivalente *n*-Butan zum Magnesium-1,2-phenylen-bis(phenylamid)-Dimer **14** um (Reaktion 21). Gelbliche Kristalle dieses Produktes, welche aus konzentrierter THF/*n*-Hexan-Lösung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhältlich sind, liefern dessen Molekülstruktur (siehe Abbildung 45).



Neben dem terminal koordinierenden N2 fungiert das Stickstoffatom N1 als verbrückendes Element zum Magnesiumion des Nachbarmoleküls Mg1AA. Beide Monomere sind entgegengesetzt angeordnet, woraufhin durch den bindenden Mg–N-Kontakt der C₂N₂Mg-Chelatringe ein *trans*-5.4.5-annelierter Tricyclus entsteht. Diese Anordnung resultiert in einer (MgN)₂-Raute, welcher das Zentrum dieser Molekülstruktur ausmacht und Innenwinkel von $\angle \text{NMgN} = 86,71(16)^{\circ}$ und $\angle \text{MgNMg} = 93,29(16)^{\circ}$ aufweist. Das Magnesium-Zentralion weist durch Anlagerung zweier THF-Moleküle eine Koordinationszahl von 5 auf und ist gering verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben: N1 und O2 besetzen mit einem Winkel O2–Mg–N1 von $173,25(17)^{\circ}$ die axialen Positionen, während N2A, O1A und N1AA mit einer Winkelsumme von $359,71^{\circ}$ um das Magnesiumion die trigonale Basisfläche bilden.

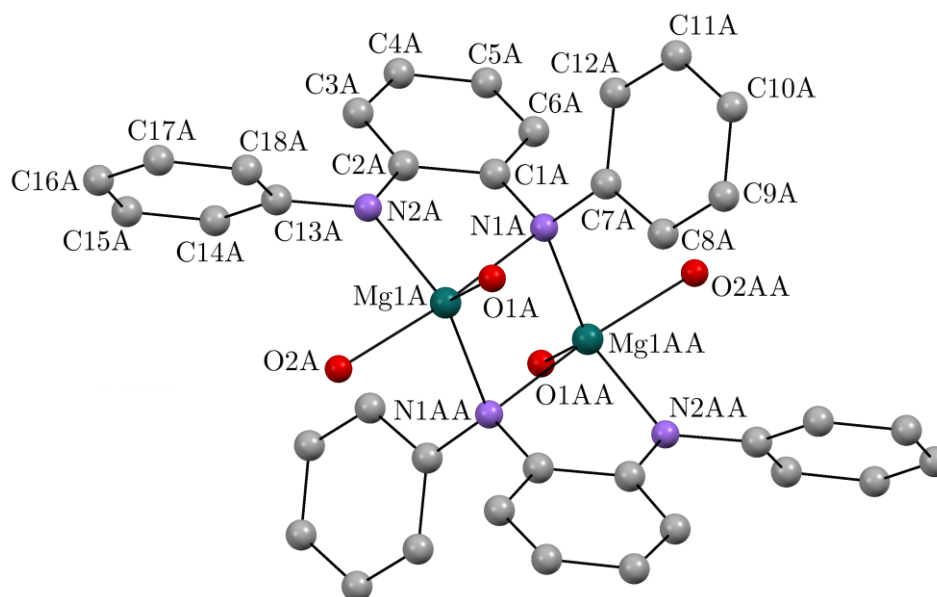


Abbildung 45: Molekülstruktur von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]_2$ (14). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Es sind lediglich die Sauerstoffatome der THF-Liganden gezeigt. Die mit einem zweiten "A" gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $(-x, -y+1, -z)$ erzeugt. Substanz 14 kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen A und B, von denen Ersteres hier abgebildet ist. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$ von Molekül A [Molekül B]: Mg1–N1 222,1(4) [223,8(4)], Mg1–N2 203,5(4) [203,9(4)], Mg1A–N1AA 213,1(4) [212,7(4)], Mg1–O1 205,8(4) [207,3(4)], Mg1–O2 215,6(4) [214,6(4)], N1–C1 144,5(6) [144,8(6)], N1–C7 140,7(6) [140,4(6)], N2–C2 138,2(6) [138,0(6)], N2–C13 142,8(6) [142,6(6)], Mg1A–N1A–Mg1AA 93,29(16) [92,89(16)], N1–Mg1–N2 80,45(16) [80,30(16)], N1A–Mg1A–N1AA 86,71(16) [87,11(16)], N2A–Mg1A–N1AA 124,84(18) [125,64(18)], O1–Mg1–O2 86,72(15) [86,05(14)], O1–Mg1–N1 98,15(16) [98,50(16)], O1–Mg1–N2 114,75(16) [116,98(16)], O1A–Mg1A–N1AA 120,12(16) [117,12(16)], O2–Mg1–N1 173,25(17) [173,24(16)], O2–Mg1–N2 93,29(15) [93,19(16)], O2A–Mg1A–N1AA 94,90(15) [95,29(15)].

Die Mg–N-Bindungslängen zum terminalen Stickstoffatom N2 weisen den kleinsten Wert (203,5(4) pm) und jene zum verbrückenden N1 den größten Wert (222,1(4) pm) auf. Aufgrund der verminderten Ladungsdichte an N1 scheint dies zunächst nicht verwunderlich. Einen mittleren Abstand nimmt jedoch die Wechselwirkung von N1 zum benachbarten Mg1AA ein (213,1(4) pm). Dies wird verständlich durch die Koordination der zwei Neutralliganden am Magnesium: Der Phenylrest der verbrückenden N–Ph Einheit (C7 – C12) ist durch die Stellung des O2AA-zugehörigen THF (an Mg1AA) stark von der C_2N_2 -Ebene abgewinkelt. Dies wiederum bewirkt eine zusätzliche Abstoßung zwischen demselben Phenylrest und dem O1-zugehörigen THF-Molekül an Mg1, was eine weitere Annäherung dessen an N1 verhindert. Es sind also zusätzliche repulsive Wechselwirkungen, die die Diskrepanzen zwischen den Bindungslängen Mg–N_{verbrückend} verstärken.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Verbindung 13 und 14 im Vergleich mit Literaturbeispielen.

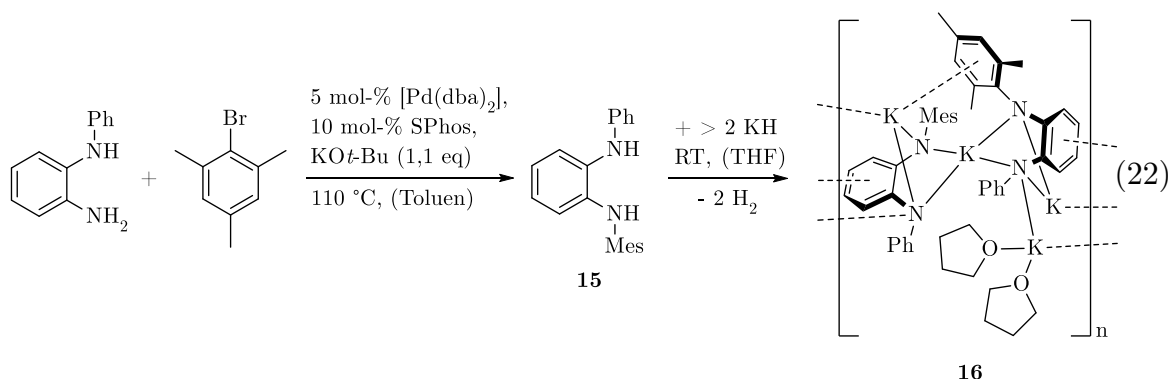
Verbindung	M–N	M–L	N–M–N	Lit.
Kaliumamide				
$[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (13)	279,5(3)- 284,3(3)	274,7(3)- 280,6(3)	59,90(8) 60,15(8)	diese Arbeit
$[(\text{dme})_2\text{K}]_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-Dipp)}_2\}$	271,3(2)- 271,9(2)	278,7(2)- 297,4(2)	61,24(6)	[164]
$[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-Tripp)}_2\}]_2$	272,9(5)- 280,1(5)	273,8(5)- 304,0(5)	60,38(15) 61,31(15)	[163]
$[(\text{dme})_2\text{K}\{\mu\text{-C}_6\text{H}_2\text{-1,4-(N-Dipp)-2,5-(NH-Dipp)}\}\text{K}(\text{dme})_2]$	277,7(3) 282,9(3)	276,9(5)- 293,0(4)	57,43(8)	[153]
$[(\text{thf})_5\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_2\text{-1,2-(N-Dipp)}_2\}]$	255,0(3)- 267,3(3)	247,9(4)- 316,9(3)	67,02(8) 69,80(9)	[162]
$[(\text{thf})_3\text{KN}(\text{Ph})_2]_2$	279,5(2)	270,9(2)- 272,6(2)	n.a.	[165]
$[(\text{pmdeta})\text{KN}(\text{Ph})_2]_2$	282,1(2)	281,3(3)- 292,9(3)	95,31(7)	[152]
Magnesiumamide				
$[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]_2$ (14)	203,5(4)- 222,1(4)	205,8(4) 215,6(4)	80,45(16)	diese Arbeit
$[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]_2$	204,0(2)- 229,0(2)	208,3(2) 216,7(2)	84,22(8)	[166]
$[(\text{thf})_3\text{Mg}\{\text{Phn-9,10-(N-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Et))}_2\}]$	205,1(3) 207,1(3)	207,8(2)- 216,1(2)	80,60(10)	[167]
$[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{N}(\text{Ph})_2\}]_2$	201,3(3)	201,2(2)	126,9(2)	[156]
$[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{N}(\text{Ph})i\text{-Pr}\}]_2$	202,1	204,6	129,5	[63c]

n.a. = nicht angegeben, Phn = Phenanthryl.

Zusammenfassend ist die besprochene Struktur mit der des von CLEGG *et al.* isolierten $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]_2$ zu vergleichen.^[166] Der Hauptunterschied besteht in der Ethylen-Verbrückung, welche einen größeren N–Mg–N-Winkel von 84,22(8) zulässt. Hingegen wirkt sich die Rigidität der sp^2 *ipso*-Kohlenstoffatome in einen kleineren Bisswinkel von 80,45(16)° in 14 aus, welcher mit dem des 9,10-Phenanthryl-verbrückten $[(\text{thf})_3\text{Mg}\{\text{Phn-9,10-(N-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Et))}_2\}]$ zu vergleichen ist.^[167] Tabelle 3 gibt eine Übersicht einiger Bindungslängen und -winkel der Amide 13 und 14 sowie einen Vergleich mit ähnlichen Komplexen.

2.3.2 *N*-Phenyl-*N'*-mesityl-1,2-diaminobenzen

Über den Weg einer HARTWIG-BUCHWALD Aminierung, welcher schon zur Synthese des *N,N'*-Diphenyl-1,2-diaminobenzens (12) gewählt wurde, können auch asymmetrisch substituierte *o*-Phenylendiamine erhalten werden: *N*-Phenyl-1,2-diaminobenzen wird in siedendem Toluol unter Einsatz von katalytischen Mengen $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ und SPhos als Steuerligand mit $\text{KO}t\text{-Bu}$ und 2-Brommesitylen umgesetzt. Das resultierende *N*-Phenyl-*N'*-mesityl-1,2-diaminobenzen (15) kann durch säulenchromatographische Aufreinigung in guten Ausbeuten und hoher Reinheit isoliert werden (Reaktion 22, s. 4.2.12). Wird dieses, in THF gut lösliche Diamin mit einem Überschuss an Kaliumhydrid umgesetzt, so findet unter Wasserstoffentwicklung eine Verfärbung der Suspension von grünlich gelb zu intensiv braun statt. Eine konzentrierte Probe der Reaktionslösung wird mit *n*-Hexan überschichtet und bei Raumtemperatur gelagert, woraufhin sich farblose Nadeln des Produkts mit der Zusammensetzung $[(\text{thf})\text{K}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(N-Ph)-2-(N-Mes)}\}]$ (16) abscheiden. Die im Festkörper vorliegende Struktur besteht aus asymmetrischen, tetranuklearen Molekülen, welche sich über K–N- und K– π -Aren-Wechselwirkungen zu einem Koordinationspolymer verbinden (Reaktion 22, Abbildung 46).



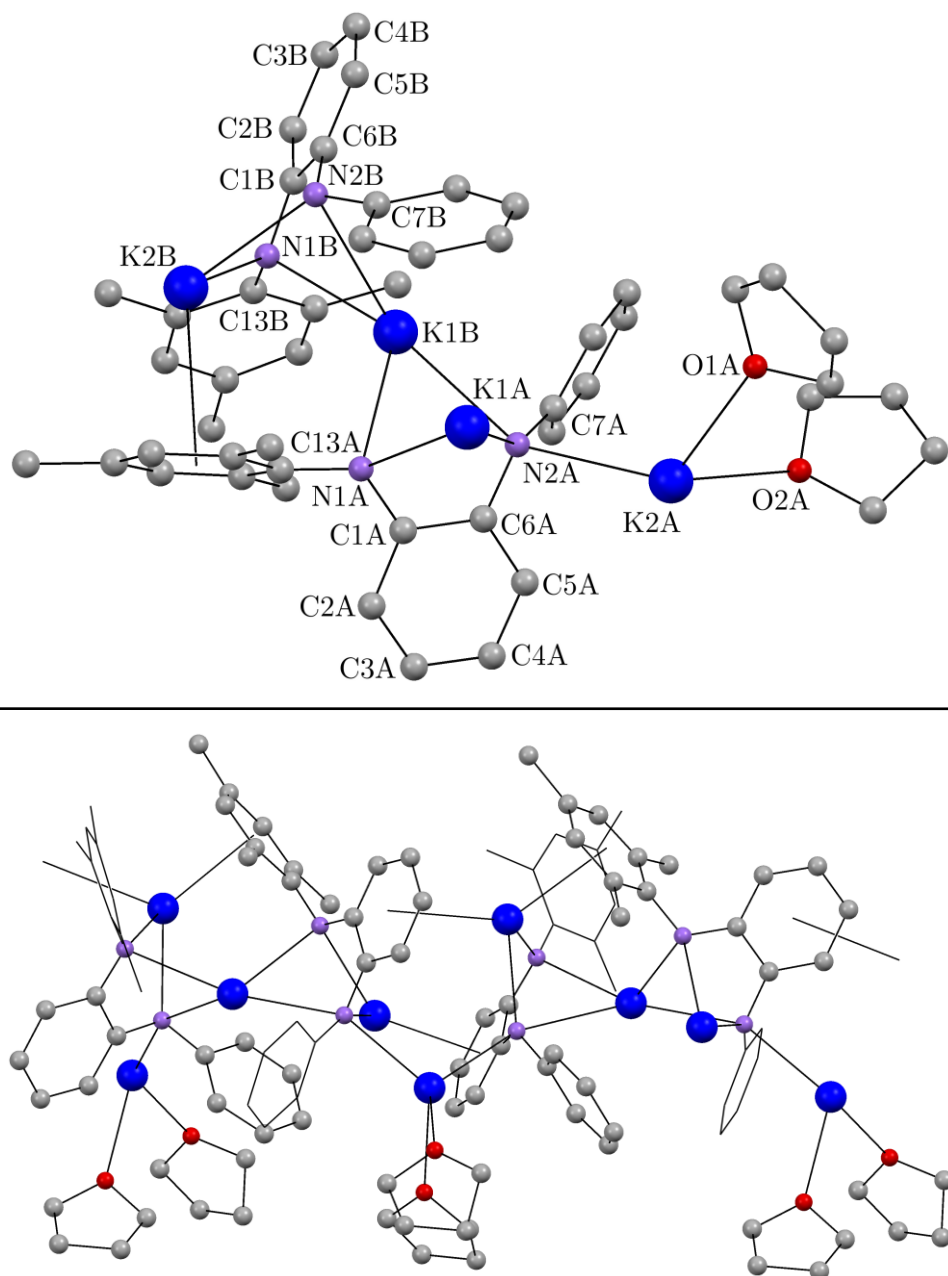


Abbildung 46: Molekülstruktur von $[(\text{thf})_2\text{K}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(N-Ph)-2-(N-Mes)}\}]$ (16) (oben) sowie ein Ausschnitt aus dem Koordinationspolymer (unten, nicht an K–C-Wechselwirkungen beteiligte Substituenten sind vereinfacht dargestellt). Die Atome des benachbarten tetranuklearen Moleküls sind im Folgenden gekennzeichnet mit “#1“. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: K1A–N1A 274,19(18), K1A–N2A 275,44(18), K2A–O1A 270,69(17), K2A–O2A 264,95(17), K2A–N2A 281,82(17), K2A–N2B#1 296,48(18), K1B–N1B 285,68(18), K1B–N2B 296,92(18), K1B–N1A 278,15(18), K1B–N2A 292,77(18), K1B–C7A 302,6(2), K1B–C7B 298,0(2), K2B–N1B 271,69(18), K2B–N2B 273,99(18), K2B–Z_{Mes} 305,1^a, K2B–Z_{Ar} 308,4^a, K1A–Z_{Ar} 287,2^a, N1A–C1A 138,2(3), N1A–C13A 139,2(3), N2A–C2A 141,5(3), N2A–C7A 136,7(3), N1B–C1B 136,2(3), N1B–C13B 140,6(3), N2B–C2B 141,6(3), N2B–C7B 135,1(3), N1A–K1A–N2A 61,12(5), N1A–K1B–N2A 58,55(5), N1B–K1B–N2B 57,15(5), N1B–K2B–N2B 61,46(5).

^a Berechnung auf Grundlage von Mercury 3.6.^[151]

Innerhalb der sich periodisch wiederholenden Einheiten in 16 besteht eine Wechselwirkung zwischen dem am Liganden B gebundenen Kaliumion K2B und dem Mesitylrest des Liganden A. Die vergleichsweise kurzen K–N-Kontakte K2B–N1B (271,69(18) pm) und K2B–N2B (273,99(18) pm) werden ergänzt durch die Koordination des Kaliumions zum Phenylenrückgrat der Nachbareinheit ($d(\text{K2B} - \text{Z}_{\text{Ar}}) = 308,4$ pm). Eine weitere Verbrückung zwischen den zwei Liganden A und B wird durch das Kaliumion K1B erzeugt: Dieses bindet an die vier Stickstoffatome mit Bindungslängen von 278,15(18) (K1B–N1A) bis 296,92(18) pm (K1B–N2B) und erhält somit eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung. Zusätzlich bilden sich Wechselwirkungen zu den *ipso*-Kohlenstoffatomen C7A und C7B aus, welche eine schwache Koordination zu den zwei Phenylresten signalisieren. Im Liganden A koordiniert weiterhin das Kaliumion K1A an beide Stickstoffatome (274,19(18) pm K1A–N1A und 275,44(18) pm K1A–N2A) und stellt eine η^6 -Koordination zum Phenylenrückgrat der Nachbareinheit her (K1A– Z_{Ar} 287,2 pm). Aufgrund der fehlenden Möglichkeit einer π -Aren-Interaktion erfolgt eine Absättigung der Koordinationssphäre von K2A, welches einzig nicht verbrückend zwischen den Amidstickstoffatomen eines Liganden gebunden ist, durch zwei Moleküle THF. Deren Sauerstoffatome O1A und O2A nehmen mit 270,69(17) bzw. 264,95(17) pm verhältnismäßig kurze K–O-Abstände ein. K2A stellt neben der Bindung zu N2A eine Wechselwirkung zum Stickstoffatom N2B#1 der Nachbareinheit her (K2A–N2A 281,82(17), K2A–N2B#1 296,48(18)). Die vergleichsweise großen Abstände können als Folge aus dem Umstand angesehen werden, dass N2A und N2B in Summe drei Metallionen verbrücken, woraufhin die Elektronendichte jeweils stark reduziert wird. In gleicher Weise sind die Bindungen von K1B zu jenen Stickstoffatomen im Mittel ca. 13 pm länger als solche zu N1A und N1B.

Ähnlich wie bei dem Dikalium-Bisamid 13 können im ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung nur Intensitäts-schwache und sehr breite Signale im Alkyl- und Aryl-Bereich beobachtet werden. Ein möglicher Grund dafür ist das erneute Vorliegen geringer Mengen paramagnetischer Spezies in Form von Radikalanionen des *o*-Phenylendiaminrückgrats. Die wiederholte Messung des Spektrums bei tiefen

Temperaturen führt zu einer Veränderung der Signalform (Abbildung 47): Das bei RT breite Singulett der Methylgruppen erfährt eine Aufspaltung bei einer Temperatur von ca. 273 K und ist bei 233 K in zwei getrennte Singulets mit dem Integralverhältnis von 1:2 aufgespalten, was den *p*- und *o*-Methylprotonen des Mesitylrestes entspricht. Des Weiteren zeigt sich das für 16 erwartete Verhältnis von neun CH₃- zu elf Arylprotonen als auch die Abwesenheit von Aminprotonen-Singulets.

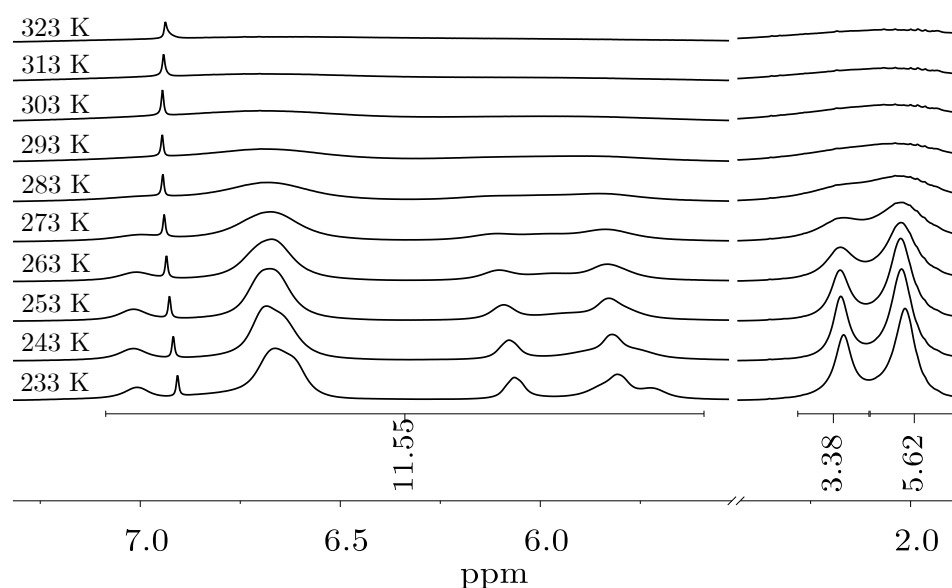


Abbildung 47: ¹H-NMR-Spektren einer Lösung von 16 bei unterschiedlichen Temperaturen (400,13 MHz, [D₈]THF).

Es ist also anzunehmen, dass sich mit steigender Temperatur eine zunehmende Dissoziation des Bisamides in Kalium und Radikalanionen der Form 2.3A zuträgt, woraufhin die beobachtete Signalverbreiterung stattfindet. Andererseits wäre bei tiefen Temperaturen auch eine Ausrichtung der Moleküle im Sinne der in Abbildung 46 gezeigten Struktur denkbar, woraufhin unterscheidbare Mesitylgruppen entstünden. Eine wie bei Verbindung 7 beschriebene Aggregation mit sinkender Temperatur ist hier jedoch nicht wahrscheinlich, denn dementsprechend wäre von einem Aufspalten in solvatisierte, dinukleare Einheiten

bei höheren Temperaturen auszugehen. Eine erneute Formation schärferer Signale wäre die Folge; die Form der Spektren bleibt allerdings von 293 – 323 K bestehen.

2.4 *N*-Aryl-Ethylendiamide

Wie in den vorangehenden Abschnitten gezeigt wurde, spielen bei der doppelten Kaliierung von 1,2-Diaminen sterische Faktoren eine offenbar größere Rolle als die Acidität der Aminprotonen. Während aus *N,N'*-Diphenyl-1,2-diaminobenzen 12 das Dikalium-Bisamid 13 erhalten werden kann, wird *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,2-diaminobenzen 5 lediglich einfach metalliert. Die Acidität der NH-Protonen kann jedoch nicht der ausschlaggebende Faktor sein, denn die Möglichkeit zur Abstraktion des verbleibenden Protons durch Metallbasen des kleineren Lithiums deutet auf eine für zwei Kaliumionen unzureichende Größe der C₂N₂-Bindungstasche hin. Mit *N,N'*-Diphenyl-1,2-dianilinoethan 17 wird im Folgenden ein Diamin mit vergleichbarem pK_a-Wert, einem zu 5 umgekehrten Substitutionsmuster und flexiblerem Ligandenrückgrat bezüglich der Metallierung mit Kaliumbasen untersucht. Daneben wird die anschließende Salzmetathese zu Erdalkalimetallamiden bzw. die Synthese heterobimetallischer Derivate Gegenstand der folgenden Kapitel sein. Ein Großteil der darin aufgeführten Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht.^[168]

2.4.1 Dikalium-Bisamide des 1,2-Dianilinoethans

Wie schon 1974 von FRÖHLICH *et al.* anhand elementaranalytischer Untersuchungen gezeigt werden konnte, setzt sich 1,2-Dianilinoethan (17) mit zwei Äquivalenten Kaliumnaphthalid zu [(diox)₂K₂{C₂H₄-1,2-(N-Ph)₂}] um.^[169] Um die Reaktivität von 17 bezüglich Kaliumhydrid zu prüfen und somit eine Vergleichbarkeit mit den Diaminen 5 und 12 zu erreichen, wird die Metallierung mit einem Überschuss KH in THF vorgenommen. Es zeigt sich, dass durch diesen Ansatz eine vollständige Deprotonierung zum Tris(THF)-Addukt des Dikalium-1,2-bis(diphenylamido)ethans (18) gelingt (Reaktion 23).

Die aus kristallinem Material, welches sich in THF/*n*-Hexan bei RT abscheidet, ermittelte Molekülstruktur weist große Ähnlichkeiten zu der des Diamides $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (13) auf:

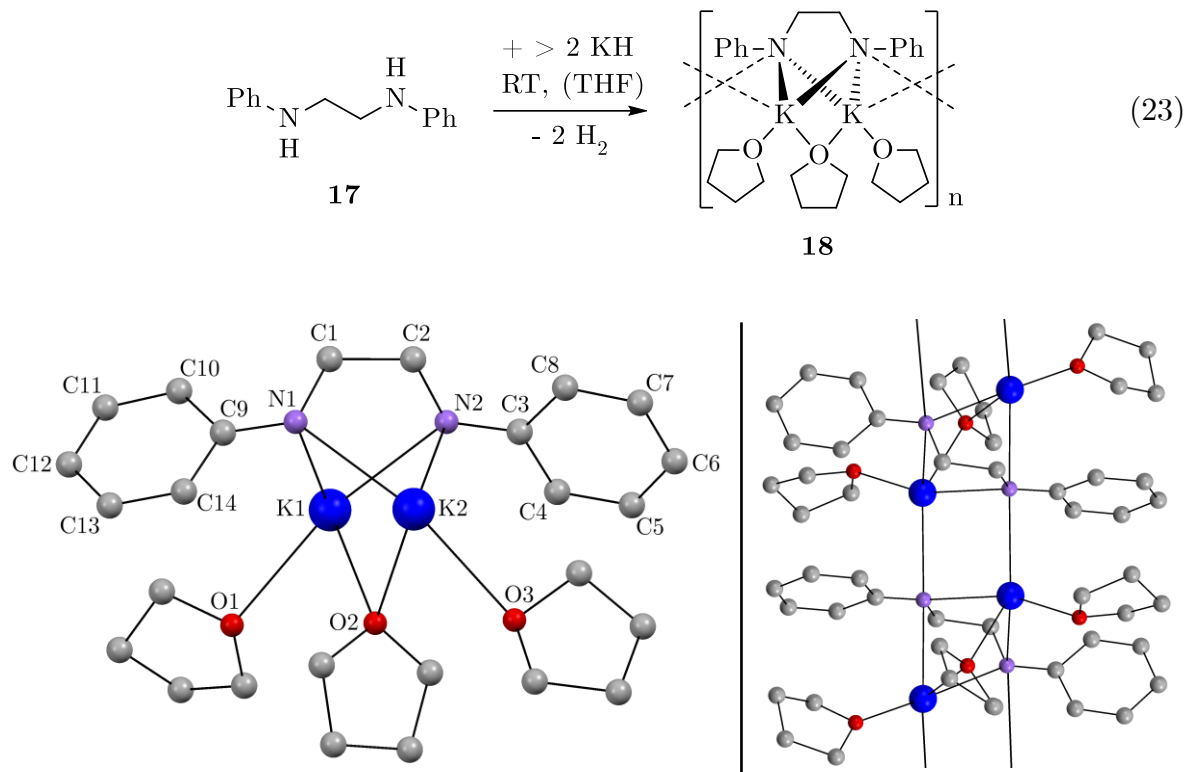


Abbildung 48: Molekülstruktur von $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (18, links) sowie ein Ausschnitt aus dem Koordinationspolymer (rechts, die Atome des benachbarten Moleküls sind im Folgenden gekennzeichnet mit “#1“). Zur Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: K1–O1 275,7(2), K1–O2 280,2(2), K1–N1 286,9(2), K1–N2 286,3(2), K1–N2#1 295,7(2), K2–O2 276,7(2), K2–O3 278,0(2), K2–N1 288,9(2), K2–N2 287,7(2), K2–N1#1 287,0(2), N1–C1 145,4(2), N1–C9 135,4(2), N2–C2 145,4(2), N2–C3 135,1(2), C1–C2 151,9(3), O1–K1–N2 161,08(5), O3–K2–N1 165,58(5), N1–K1–N2 62,39(4), N1–K2–N2 61,98(4), K1–N1–C9 87,95(10), K2–N2–C3 89,29(10), K1–N2–K1#1 85,27(4), N2–K1–N2#1 94,73(4).

Wieder binden die Kaliumionen an beide Amid-Stickstoffatome, woraus in der monomeren Einheit (Abbildung 48, links) vier K–N-Bindungen mit nur geringen Abweichungen im Bereich von 286,3(2) – 288,9(2) pm resultieren. Jedes der Zentralionen ist mit einem terminal koordinierenden und einem verbrückenden Molekül THF abgesättigt. Unabhängig vom Koordinationsmodus sind K–O-Abstände im Bereich von 275,7(2) – 280,2(2) pm zu finden. Resultierend in $(\text{KN})_2$ -Parallelelograme sind die dinuklearen Einheiten im kristallinen Zustand durch zusätzliche K–N-Bindungen zu einem Koordinationspolymer verknüpft. Dies erzeugt,

mit einer Koordinationszahl von 5, verzerrt trigonal-bipyramidal umgebene Kaliumionen. Im Vergleich zu N2–C2 und N1–C1 mit typischen N–C_{sp3} Bindungslängen von 145,4(2) pm weisen die Abstände N–C_{ipso} bis zu 10 pm kleinere Werte auf, was erneut eine Ladungsverschiebung in die Phenylreste unterstreicht. Dadurch folgt nicht nur eine signifikante Verschiebung der ¹³C{¹H}-NMR-Signale der *ipso*-, sondern auch der *ortho*-, *para*- und Ethylenkohlenstoffatome, vgl. Abbildung 49.

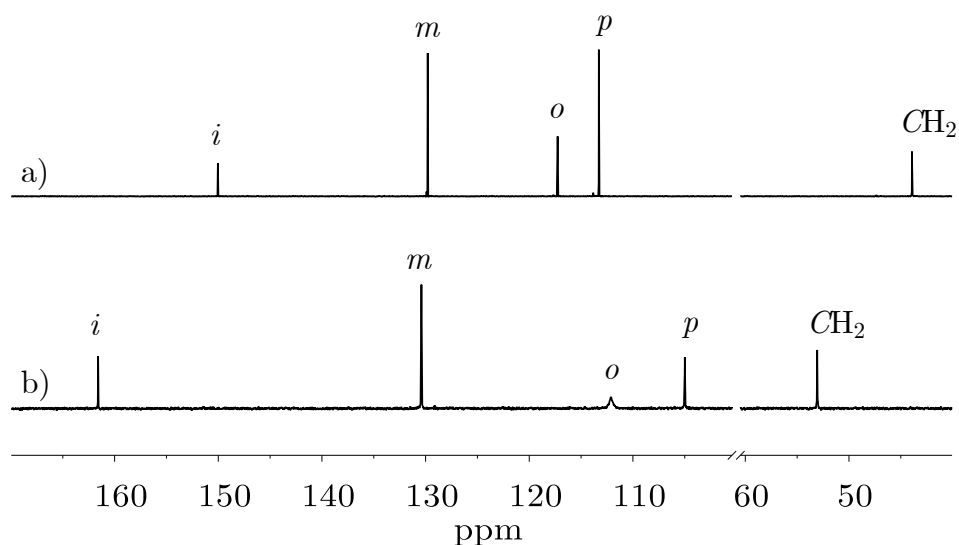


Abbildung 49: Vergleich der ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von 1,2-Dianilinoethan (17) (a, 150,92 MHz, [D₈]THF, 298 K), und [(thf)₃K₂{C₂H₄-1,2-(N-Ph)₂}] (18) (b, 100,62 MHz, [D₈]THF, 297 K).

Nach demselben Prinzip wie die in Abbildung 24 gezeigte Mesomerie weisen die Grenzstrukturen für den Phenylrest die größten Ladungsschwerpunkte am *ortho*- und *para*-Kohlenstoff auf. Infolge dessen erfahren die zugehörigen Signale eine Hochfeldverschiebung, wogegen die Position des Singuletts des *meta*-Kohlenstoffatoms unverändert bleibt. Im ¹H-NMR Spektrum kommt es ebenfalls zu einer Hochfeldverschiebung der Phenyl-Signale (vgl. Abbildung 51) und zudem stellt sich die Verschiebung des Singuletts der Ethylenbrücke als sehr sensitiv bzgl. veränderter Substitutionen und elektronischen Situationen heraus (s.u.).

Wird eine Lösung des Dikaliumamids 18 mit 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan (18-Krone-6, im Folgenden auch 18c6) versetzt, so können zwei dieser

Kronenethermoleküle das am Kalium koordinierende THF verdrängen. Das sich hierbei bildende Bis(18c6)-Addukt des Dikalium-1,2-bis(diphenylamido)ethans (19) fällt als mikrokristalliner Feststoff an, jedoch lassen sich aus der überstehenden Lösung für die RSA geeignete Kristalle abscheiden.

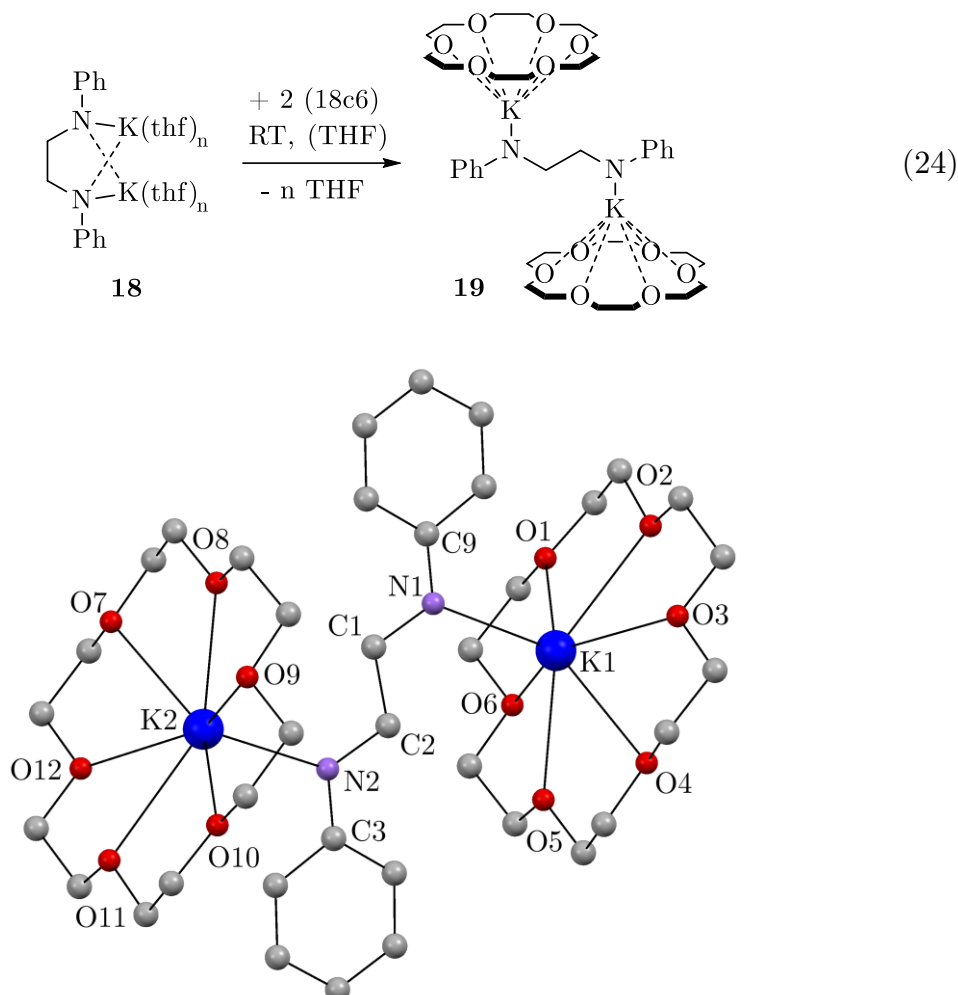


Abbildung 50: Molekülstruktur von $[(18c6)_2K_2\{C_2H_4-1,2-(N-Ph)_2\}]$ (19). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: K2–O8 281,6(1), K2–O11 308,0(1), K1–N1 283,5(2), K2–N2 282,5(2), N1–C1 145,2(2), N1–C9 134,0(2), N2–C2 145,4(2), N2–C3 134,1(2).

Wie in Abbildung 50 gezeigt, kann durch die Koordination von 18c6 die Bindung des Kaliums an beide Stickstoffatome nicht mehr aufrechterhalten werden. Die Folge daraus ist der Wechsel von der *cisoiden* in die *transoide* Konformation des Diamido-Liganden. Verglichen mit der Molekülstruktur von 18 finden sich hier bis zu ca. 5 pm kürzere K–N-Abstände, da die Stickstoffatome keine verbrückende Funktion einnehmen. Die durchschnittlichen K–O-Bindungslängen (K1–O 293,0 pm

und K2–O 293,3 pm), welche zwischen 281,6(1) (K2–O8) und 308,0(1) pm (K2–O11) variieren, weisen aufgrund der erhöhten Koordinationszahl von 7 am Kaliumion größere Werte als in 18 auf. Erneut wird durch die verkürzte N–C-Bindung zum *ipso*-C-Atom eine Ladungsverschiebung in den Phenylring verdeutlicht. In den ^1H -NMR-Spektren der zwei Ether-Addukte des Dikalium-Bisamides 19 und 18 (Abbildung 51 a) und b)) finden sich aufgrund dessen (wie oben beschrieben), besonders im Vergleich zum Spektrum des Liganden c), die veränderten chemischen Verschiebungen der Phenylprotonen.

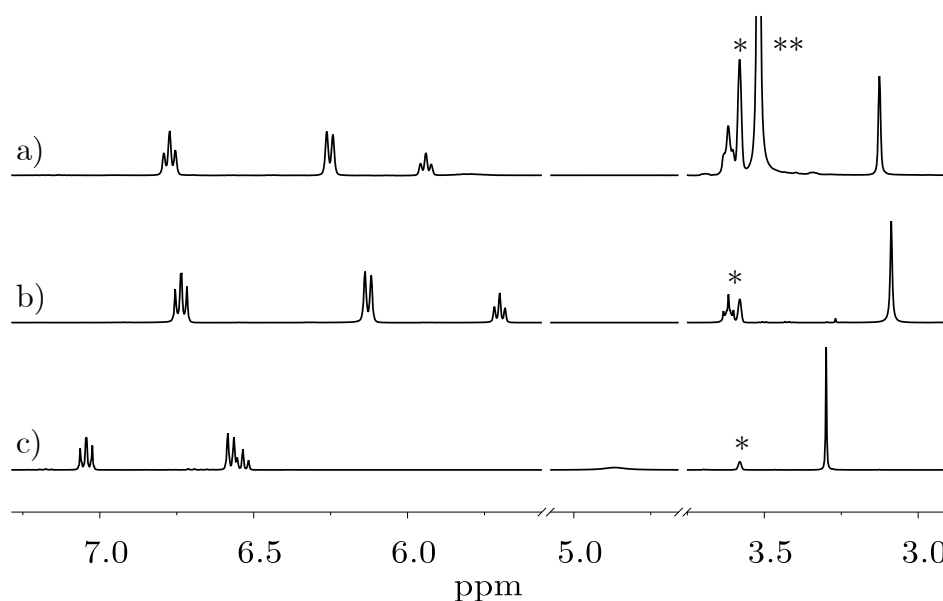
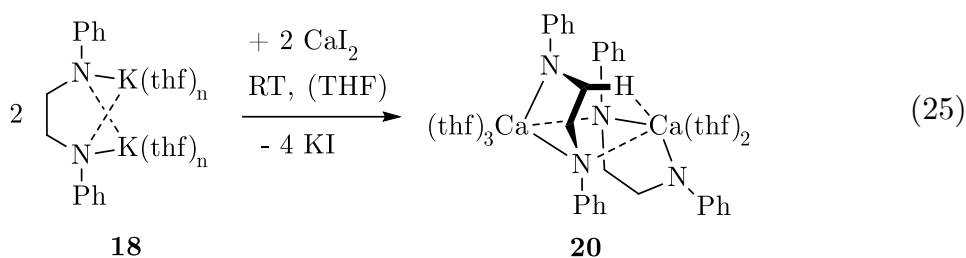


Abbildung 51: ^1H -NMR-Spektren (jeweils 400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) von $[(18\text{c}6)_2\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4-1,2-(\text{N-Ph})_2\}]$ (19) (a), $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4-1,2-(\text{N-Ph})_2\}]$ (18) (b) und 1,2-Dianilinoethan (17) (c). * = THF, ** = (18c6).

Während das Singulett der Ethylenprotonen in 17 zu denen der Bisamide 18 und 19 deutlich tieffeldverschoben resoniert ($\Delta\delta \geq 0,17$ ppm), ist der Unterschied innerhalb dieser mit $\Delta\delta = 0,04$ ppm nur sehr gering. Dementsprechend hat der Wechsel zu anderen Neutralendonoren einen nur geringen Einfluss auf die Protonen der $(\text{CH}_2)_2$ -Brücke. Jedoch ruft die ausgeprägtere Ladungsseparation zwischen N und K in 18 (verglichen zu 19), welche sich in entsprechend größeren Bindungsabständen äußert, um $\Delta\delta_o = 0,12$ und $\Delta\delta_p = 0,24$ ppm kleinere Werte der *ortho*- bzw. *para*-Protonenverschiebungen hervor.

2.4.2 Calcium-Bisamide des 1,2-Dianilinoethans

Wird das THF-Addukt 18 mit CaI_2 versetzt, so lässt sich unter Abscheidung von KI das Calcium-Bisamid 20 isolieren (Reaktion 25). Wie aus röntgenkristallographischen Untersuchungen der aus *n*-Hexan/THF erhaltenen Kristalle aufgeklärt werden kann, besitzt dieses Molekül eine asymmetrische, dinukleare Struktur im Festkörper (Abbildung 52).



Die mit zwei bzw. drei THF-Koliganden umgebenen Calciumionen (Ca–O-Bindungen zwischen 239,0(3) und 244,0(3) pm) werden durch je eine Stickstoffbase der zwei Amidliganden verbrückt, die jeweils andere bindet terminal an Ca1 bzw. Ca2. Letztere Kontakte resultieren in Ca–N-Bindungslängen, welche mit 242,3(3) (Ca1–N1) bzw. 237,1(3) pm (Ca2–N4) im Mittel 6 – 11 pm kürzer sind, als jene zu den verbrückenden N2 und N3. Diese Anordnung ist im Wesentlichen mit solcher im Magnesiumkomplex 14 vergleichbar und führt zu einem zentralen $(\text{CaN})_2$ Ring, welcher wiederum mit den $\text{C}_2\text{N}_2\text{Ca}$ -Chelat-Fünfringen verknüpft ist. Mit einer Koordinationszahl von 6 ist Ca1 verzerrt oktaedrisch umgeben (O3-Ca1-N1 158,18(10)°), wohingegen Ca2 augenscheinlich eine Koordinationszahl von 5 aufweist.

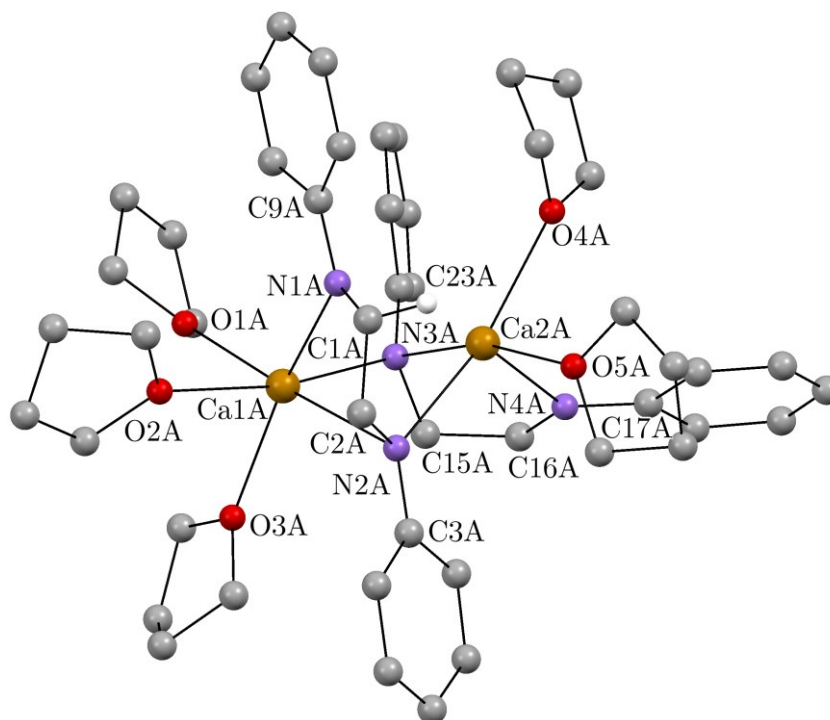


Abbildung 52: Molekülstruktur von $[(\text{thf})_5\text{Ca}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}_2]$ (20). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist lediglich das Wasserstoffatom dargestellt, welches zur agostischen Wechselwirkung zu Ca2 beiträgt. Substanz 20 kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen A und B, von denen Ersteres hier abgebildet ist. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Molekül A [Molekül B]: Ca1–O1 241,3(3) [240,5(3)], Ca1–O2 244,0(3) [242,9(3)], Ca1–O3 239,0(3) [244,5(3)], Ca1–N1 242,3(3) [241,8(3)], Ca1–N2 257,3(3) [258,2(3)], Ca1–N3 246,2(3) [241,9(3)], Ca2–O4 240,6(3) [238,9(3)], Ca2–O5 243,6(2) [243,7(3)], Ca2–N1 277,0(3) [280,4(3)], Ca2–N2 244,4(3) [246,1(3)], Ca2–N3 246,7(3) [247,5(3)], Ca2–N4 237,1(3) [238,2(3)], Ca1–C2 305,5(4) [308,5(4)], Ca2–C1 302,0(4) [302,0(4)], Ca2–C15 315,1(4) [313,9(4)], Ca2–C16 328,6^a [328,7]^a, O3–Ca1–N1 158,18(10) [164,46(11)], N1–Ca1–N2 68,80(10) [68,92(11)], N3–Ca2–N4 72,60(11) [71,68(10)], Ca2–H–C1 97,47^a [98,91]^a. ^a auf Grundlage von Mercury 3.6.^[151]

Die freie Koordinationsstelle wird durch eine agostische Wechselwirkung zum Ethylen-Rückgrat des Liganden besetzt, in dem Abstand $\text{Ca2}\cdots\text{C1}$ von 302,0(4) pm resultierend. Dieser ist vergleichbar mit den von LOH *et al.* gefundenen Werten für Ca–C–H-Interaktionen in Ca-Amidinat-Komplexen.^[170] Zusätzlich weist der Winkel $\text{Ca2A}\cdots\text{H-C1A}$ einen Wert von 97,47° auf, welcher zwischen 90 – 140° liegend für eine Zweielektronen-Dreizentrenbindung (2e3c) und somit eine agostische Wechselwirkung spricht.^[171] Ferner wird diese These durch den Fakt gestützt, dass das Fragment (Ph)N1C1 leicht in Richtung des Calciumions Ca2 geneigt ist, was den Winkel O3–Ca1–N1 gegenüber den idealen 180° im Oktaeder verkleinert und den Kontakt Ca1–N1 gegenüber der anderen terminalen Ca–N-Bindung um ca. 5 pm verlängert. Der Abstand Ca2–N1 ist zwar mit 277,0(3) pm etwa 20 pm länger als

die längste bindende Wechselwirkung in diesem Komplex (Ca1–N2), trotzdem kann eine schwache Interaktion zwischen diesen Bindungspartnern nicht ausgeschlossen werden. Der Kontakt Ca1...C2 weist mit 305,5(4) pm einen zu Ca2...C1 vergleichbaren Wert auf, wohingegen die Abstände von Ca2 zur Ethylenbrücke des zweiten Liganden bedeutend länger sind.

In THF-Lösung können diese zwei im Festkörper unterschiedlichen Ethylen-Brücken jedoch nicht identifiziert werden. Durch die ungleichen Bindungsmodi der Stickstoffatome wäre eine Aufspaltung der CH₂-Protonen in zwei voneinander getrennte Triplets im ¹H-NMR-Spektrum erwartbar. Jedoch wird lediglich ein Signalsatz für die Phenylprotonen und ein Singulett der Ethylengruppe bei $\delta = 3,50$ ppm (Abbildung 53) gefunden.

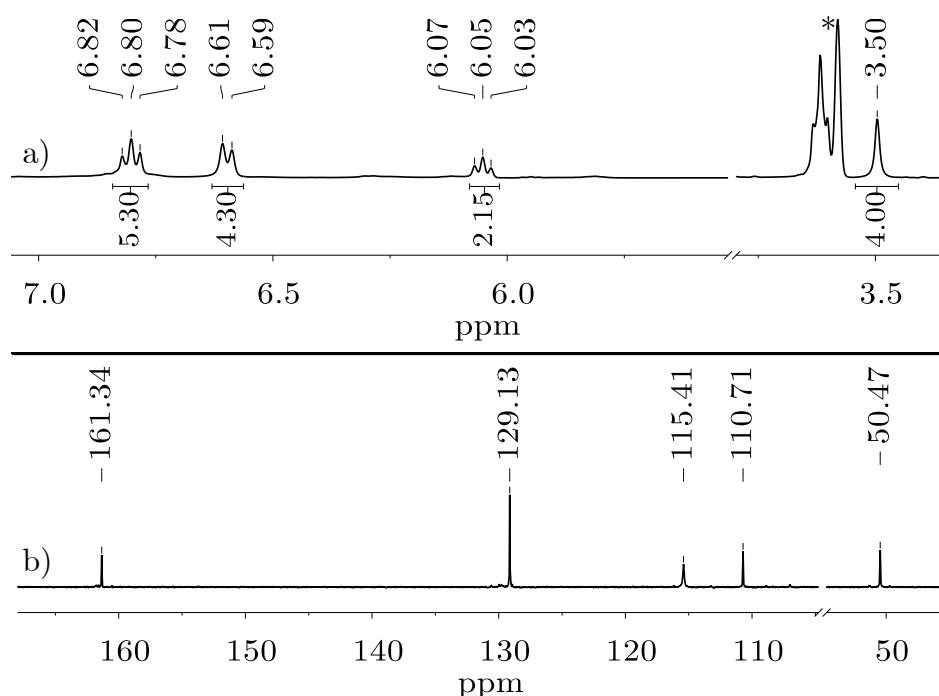


Abbildung 53: ¹H-NMR-Spektrum (a, 400,13 MHz, [D₈]THF, 297 K) und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (b, 100,62 MHz, [D₈]THF, 297 K) von [(thf)₅Ca₂{C₂H₄-1,2-(N-Ph)₂}₂] (20). In der Probe ist ein geringer Anteil von hydrolysiertem Produkt vorhanden, welches die Integrale in a) verfälscht. * = THF

Auch das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum unterstreicht, dass aufgrund des einzelnen Signals der Ethylenkohlenstoffatome bei $\delta = 50,47$ ppm die Asymmetrie aufgehoben

sein muss und Verbindung 20 in THF-Lösung solvatisierte $[(\text{thf})_n\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ -Moleküle darstellt. Wird eine solche Lösung mit der vierzähligen Chelatbase HMTETA versetzt, so können die Ethermoleküle aus der Koordinationssphäre des Calciums verdrängt und das entsprechende Addukt aus konzentrierter Lösung in THF/*n*-Hexan/HMTETA kristallisiert werden:

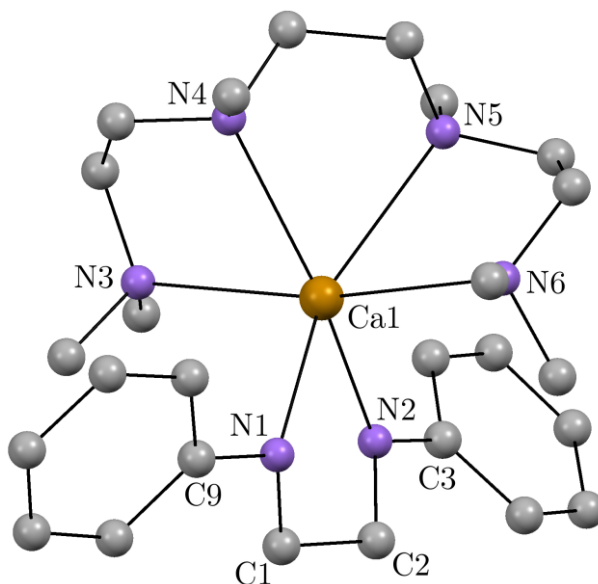
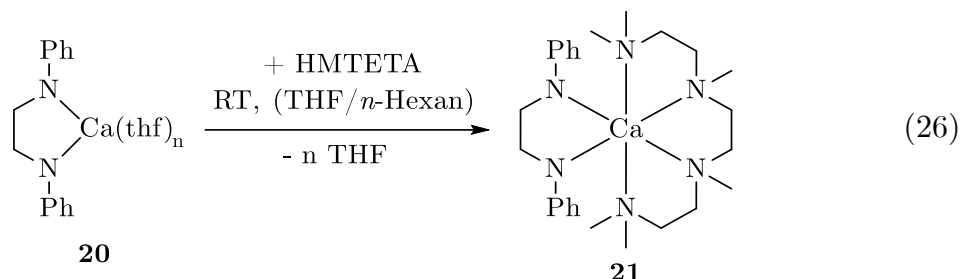


Abbildung 54: Molekülstruktur von $[(\text{hmteta})\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (21). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Ca1–N1 238,4(3), Ca1–N2 236,1(3), Ca1–N3 259,6(3), Ca1–N4 261,5(4), Ca1–N5 269,9(4), Ca1–N6 266,8(4), N1–C1 145,7(5), N1–C9 136,2(5), N2–C2 145,8(4), N2–C3 135,8(5), N1–Ca1–N2 75,10(11).

Aufgrund des Vorhandenseins von restlichem CaI_2 in der Reaktionslösung wird auch dieses Salz von HMTETA komplexiert und fällt in geringen Mengen während der Kristallisation an (Verbindung 22). Da es sich hierbei um eine andere Modifikation des bereits bekannten *cis*- $[(\text{hmteta})\text{CaI}_2]$ handelt,^[172] wird die zugehörige Molekülstruktur zu Vergleichszwecken ebenfalls abgebildet (siehe Abbildung 55). Der vierzählige Stickstoffdonor in 21 bewirkt den Übergang von einem dinuklearen

zum mononuklearen Calcium-Bisamid, worin das Metall sechsfach koordiniert ist. Die elektrostatische Anziehung zwischen dem Calciumion und den Amidofunktionalitäten bewirken Bindungslängen von 238,4(3) (Ca1–N1) und 236,1(3) pm (Ca1–N2), wohingegen die Abstände zu den Stickstoffatomen des neutralen Donors mit 259,6(3) – 269,9(4) pm wesentlich länger sind. Doch nicht nur solche elektrostatischen Effekte sind ursächlich für diesen Unterschied, sondern auch der sterische Druck, der durch den Diamido-Liganden ausgeübt wird. Wird ein Vergleich zu den Ca–N-Bindungslängen in 22 gezogen so fällt auf, dass diese mit 252,2(3) – 257,3(3) pm kürzer sind als in 21 wegen der geringeren Repulsion zwischen den Koliganden und den Iodidionen.

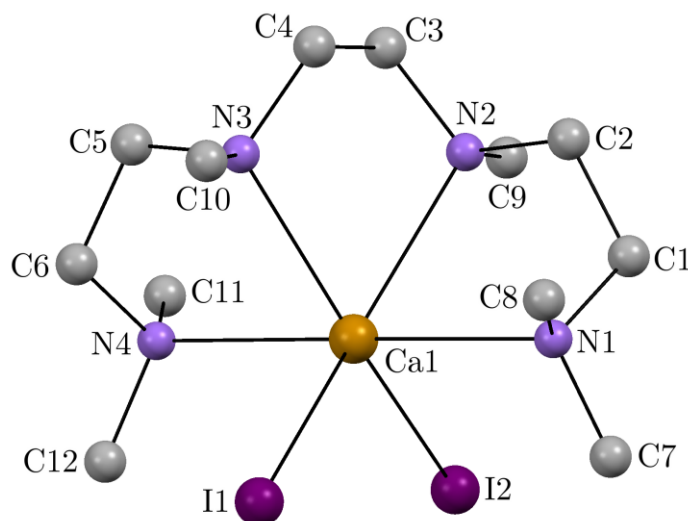


Abbildung 55: Molekülstruktur von *cis*-[(hmteta)CaI₂] (22). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ca1–I1 310,20(7), Ca1–I2 308,99(7), Ca1–N1 254,3(3), Ca1–N2 257,3(3), Ca1–N3 255,8(3), Ca1–N4 252,2(3), I1–Ca1–I2 110,26(2).

Das Amid 21 ist in THF sehr gut löslich, wodurch der Vergleich NMR-spektroskopischer Daten möglich ist. Wie in der Überlagerung der ¹H-NMR-Spektren von 20, 21 und 17 gezeigt ist (Abbildung 56), erfahren die Signale der Phenylprotonen im Vergleich zum Liganden erneut eine Hochfeldverschiebung, wogegen die Singulets der Ethylenbrücken tieffeldverschoben sind. Dies steht im Gegensatz zur Situation der entsprechenden Werte für δ in den Dikalium-Bisamiden 18 und 19, was auf die Substitution mit Calcium bezogen wird. Jedoch sind die Signalverschiebungen der C₂H₄-Protonen in 20 und 21 erneut nahezu identisch.

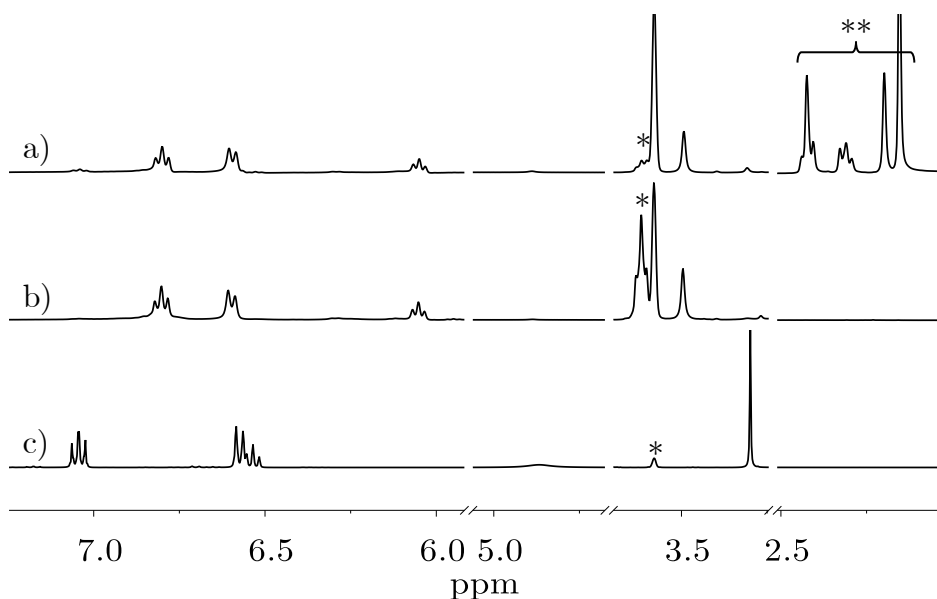


Abbildung 56: ^1H -NMR-Spektren (jeweils 400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) von $[(\text{hmteta})\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (21) (a), $[(\text{thf})_5\text{Ca}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}_2]$ (20) (b) und 1,2-Dianilinoethan (17) (c). * = THF, ** = HMTETA.

Tabelle 4: ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten von Dianilinoethan (17), $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (18), $[(18\text{c}6)_2\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (19), $[(\text{thf})_5\text{Ca}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}_2]$ (20) und $[(\text{hmteta})\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (21) [ppm].

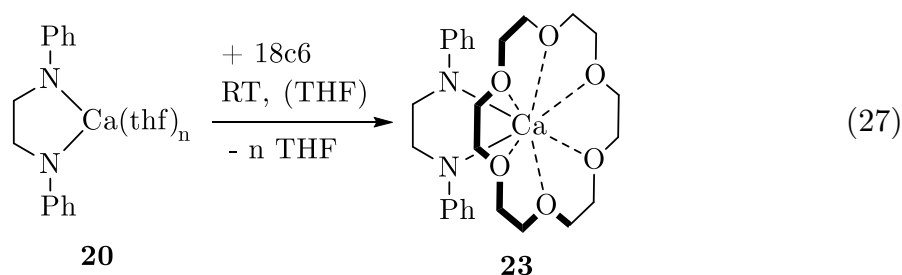
^1H -NMR ^a	17	18	19	20	21
<i>m</i> -CH	7,05	6,74	6,77	6,80	6,80
<i>o</i> -CH	6,57	6,13	6,25	6,60	6,60
<i>p</i> -CH	6,53	5,70	5,94	6,05	6,05
NH	4,87	-	-	-	-
C_2H_4	3,30	3,09	3,13	3,50	3,49
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^b	17	18	19	20	21
<i>i</i> -CH	150,0	161,6	157,5	161,3	161,3
<i>m</i> -CH	129,8	130,4	129,3	129,1	129,1
<i>o</i> -CH	117,3	112,1	113,2	115,4	115,4
<i>p</i> -CH	113,3	104,9	109,3	110,7	110,7
C_2H_4	43,9	53,1	48,3	50,5	50,5

^a (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K), ^b (100,62 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K).

Wie im Falle der Dikalium-Bisamide hat also der Wechsel zu anderen Neutraldonoren keinen Einfluss auf die Signallagen der Ethylenprotonen. Ferner weisen die *o*-, *m*- und *p*-Protonen in 20 und 21 die gleichen Verschiebungen auf, was folgende Schlüsse zulässt: Da die mononukleare, *cisoid*e Struktur von gelöstem 21 durch den stärkeren HMTETA Liganden in THF bestehen bleiben sollte, erhärtet sich die obige Annahme, dass 20 ebenso als mononukleares, symmetrisches oligo-

THF-Addukt in Lösung vorliegt. In solchem sollten auch die elektronischen Gegebenheiten bzgl. der Ladungsdichte an den Stickstoffatomen vergleichbar sein. Daraus folgt, dass in 20 die dem Bisamid gegenüberliegende Seite lediglich mit monodentatem THF koordinativ abgesättigt ist, was es für katalytische Anwendungen interessant macht.

Durch Zugabe des sechszähligen Chelatliganden 18c6 kann 20 in einer vergleichbaren Ligandensubstitution in das mononukleare Kronenetheraddukt des Calcium-Bisamides [(18c6)Ca{C₂H₄-1,2-(N-Ph)₂}] (23) überführt werden. Dieses fällt bei Raumtemperatur als amorphes Pulver an, doch es besteht die Möglichkeit zur Kristallisation aus der überstehenden Lösung. Ein nochmaliges Lösen des Produktes in THF, anderen etherischen Lösungsmitteln oder Kohlenwasserstoffen ist allerdings nicht möglich. Aufgrund dessen können keine NMR-Daten ermittelt, jedoch die Elementaranalyse des vergleichsweise an Luft stabilen 23 durchgeführt werden.



Zu erklären ist dieses Verhalten durch den energetisch günstigen Zustand, welcher durch die effektive Abschirmung bzw. sechsfache Chelat-Koordination des Koliganden am Calcium erreicht wird, was einen nur geringfügigen Energiegewinn durch Solvatisierung zur Folge hat. Durch die Molekülstruktur in Abbildung 57 wird ersichtlich, dass der Kronenether nicht wie in 19 eine Sesselkonformation einnehmen kann.

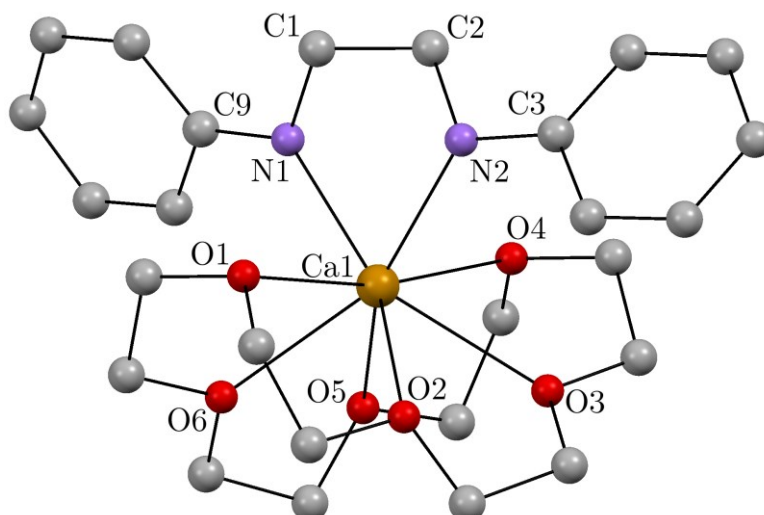


Abbildung 57: Molekülstruktur von $[(18c6)Ca\{C_2H_4-1,2-(N-Ph)_2\}]$ (23). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Ca1–N1 238,9(5), Ca1–N2 238,0(4), Ca1–O1 259,3(4), Ca1–O2 261,1(4), Ca1–O3 257,2(4), Ca1–O4 256,5(4), Ca1–O5 261,5(4), Ca1–O6 248,1(4), N1–C1 146,4(6), N1–C9 135,5(6), N2–C2 144,9(7), N2–C3 135,6(7), N1–Ca1–N2 75,71(15).

Das 18c6 Molekül ordnet sich aufgrund des sterischen Drucks durch den *cisoiden* Bisamid-Liganden in einer Wannenkonformation um das Calciumion an. Dabei werden die zwei Spitzen der Wanne von den Sauerstoffatomen O1 und O4 dargestellt, die Fragmente $O(C_2H_4)O$ zwischen O2/O3 bzw. O5/O6 symbolisieren den Wannenboden. Jedoch unabhängig von der Stellung in diesem Makrocyclus bilden sich Bindungslängen Ca–O von 248,1(4) – 261,5(4) pm aus, welche aufgrund der erhöhten Koordinationszahl von 8 durchschnittlich 13 pm länger sind als die in 20. Hingegen weisen die Bindungen zum Amidliganden mit 238,9(5) (Ca1–N1) und 238,0(4) pm (Ca1–N2) vergleichbare Längen wie in 20 und 21 auf.

2.4.3 Kalium-Calciat des 1,2-Dianilinoethans

Im Hinblick auf die Herstellung von Metallaten, welche oben anhand der von GLOCK *et al.* isolierten heterobimetallischen Komplexverbindungen beschrieben ist, wird 1,2-Dianilinoethan (17) ebenfalls auf die Eignung als Ligand in solchen Verbindungen untersucht. Dabei ergeben sich zwei verschiedene Möglichkeiten zur Synthese von Kalium-Calciaten der Form $K_2[Ca\{C_2H_4-1,2-(N-Ph)_2\}_2]$ (2.4A): Einerseits können die zuvor isolierten Verbindungen 18 und 20 zur Reaktion gebracht werden, andererseits ergibt sich der Weg einer Salzmetathese von 18 mit CaI_2 , in der das K : Ca Verhältnis 4:1 betragen muss (Abbildung 58, "KC1" bzw. "KC2"). In beiden Fällen bilden sich orangefarbene, transparente Lösungen.

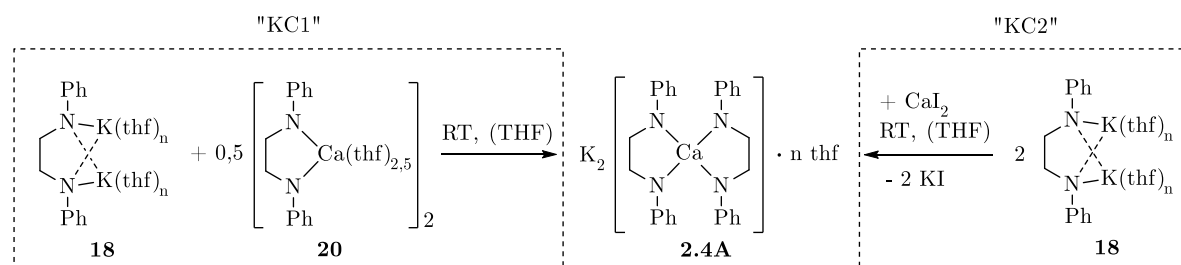


Abbildung 58: Reaktionswege KC1 und KC2 zur Synthese von Kalium-Calciaten des Typs $\text{K}_2[\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}_2] \cdot n \text{ thf}$ (2.4A).

NMR-Untersuchungen legen nahe, dass über beide Reaktionspfade gleichermaßen neue Spezies erhalten werden können, denn die ^1H -NMR-Spektren in Abbildung 59 c) und d) zeigen vergleichbare Signale:

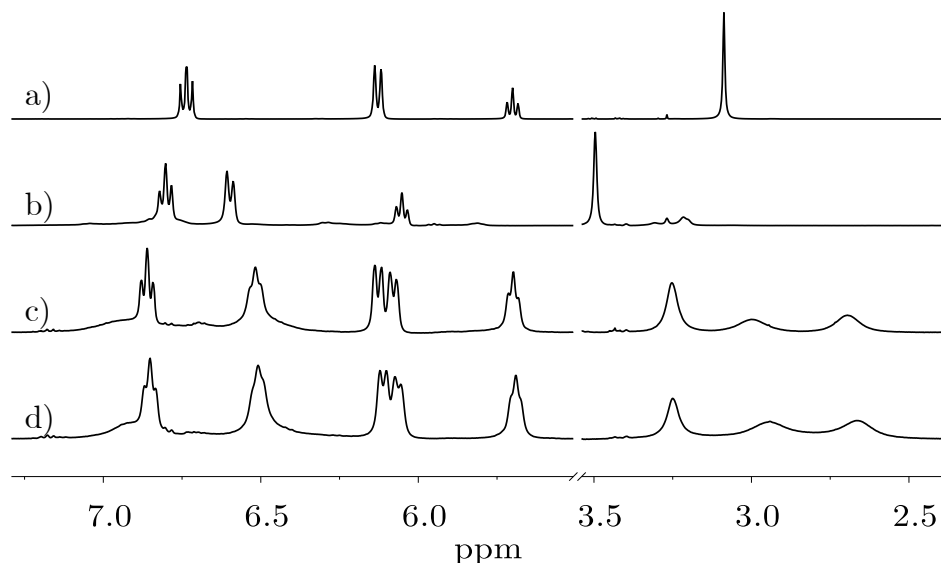


Abbildung 59: ^1H -NMR-Spektren (jeweils 400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) der Metallamide $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (18) (a) und $[(\text{thf})_5\text{Ca}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}_2]$ (20) (b) sowie der Reaktionslösungen von “KC1” (c) und “KC2” (d).

Die Gegenüberstellung dieser Spektren mit denen der Edukte 18 und 20 zeigt weiterhin, dass es sich nicht um einfache, nicht reagierende Mischungen dieser Metallamide handeln kann. Ein H,H-COSY-NMR -Spektrum der Probe KC2 verdeutlicht, dass die zwei breiten Singulettts bei $\delta = 2,94$ und $2,66$ ppm eine schwache Kopplung untereinander besitzen (Abbildung 60). Zusammen mit dem Integralverhältnis von ca. 1:1 spricht dies für eine Asymmetrie im Ethylenrückgrat, welche bspw. durch die Koordination unterschiedlicher Metalle an beiden Amidofunktionalitäten hervorgerufen werden kann. Solche würde sich in einem Doppel-Triplett äußern, welches allerdings durch die Breite der Signale nicht detektiert wird. Letzteres weist auf ein Gleichgewicht hin, welches bei Raumtemperatur schnell im Vergleich zur NMR-Zeitskala ist. Wird die Probe KC1 einer Tieftemperaturmessung unterzogen (Abbildung 61), so kann jedoch aus den resultierenden Daten aufgrund zunehmender Komplexität nur schwer eine Aussage über die Form der potentiellen Calciat-Moleküle getroffen werden. Es liefert lediglich Informationen darüber, dass die bei Raumtemperatur breiten Arylsignale aus der Überlagerung verschiedener Multipletts resultieren.

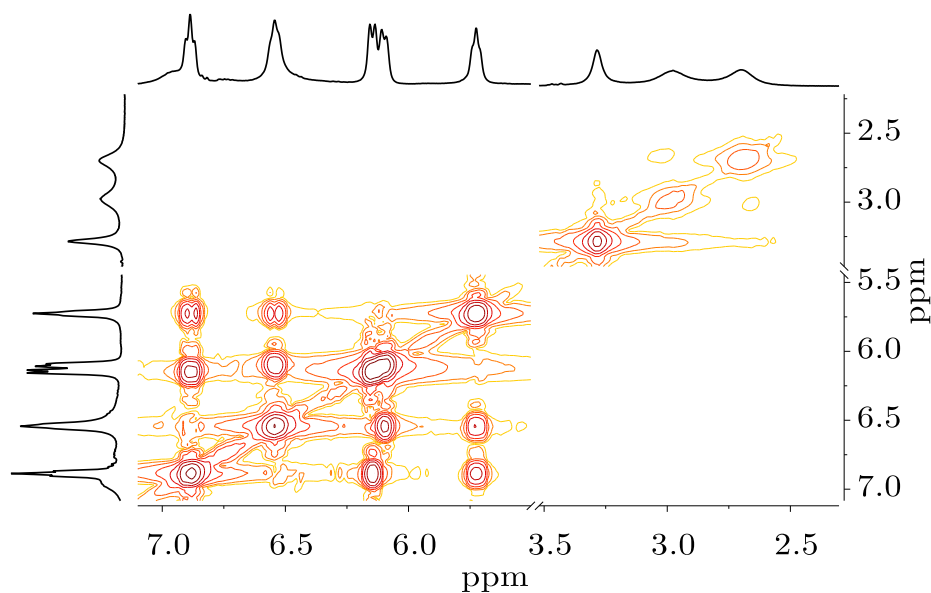


Abbildung 60: H,H-COSY-NMR-Spektrum des Reaktionsansatzes KC2 (400,13 MHz, [D₈]THF, 297 K).

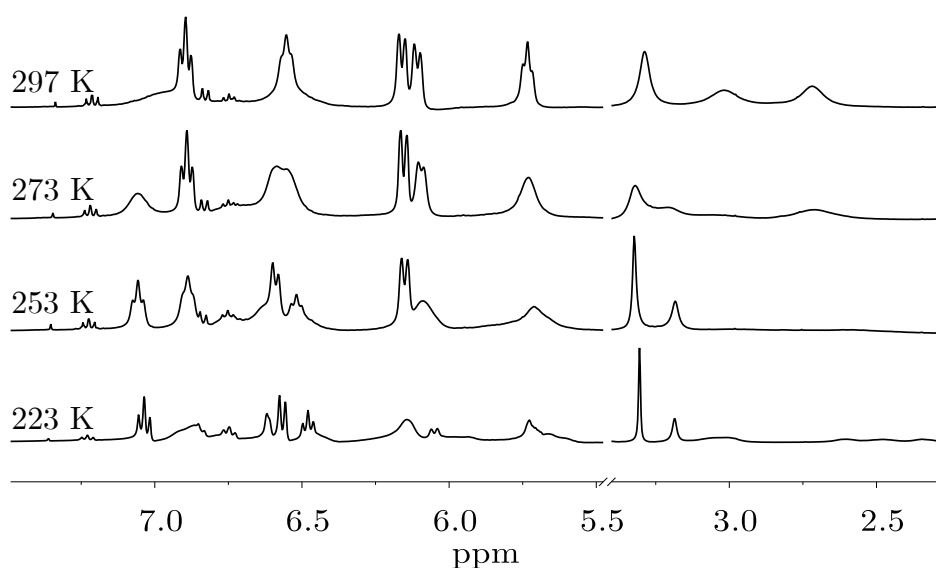


Abbildung 61: ¹H-NMR-Spektren des Reaktionsansatzes KC1 bei verschiedenen Temperaturen (400,13 MHz, [D₈]THF).

Diverse Anstrengungen, aus diesem Gemisch Verbindungen der Zusammensetzung 2.4A zu erhalten, schlugen fehl. Auch durch eine mögliche Stabilisierung der Kaliumionen durch Zugabe von bzw. Aufnehmen eines getrockneten Rückstandes in TMEDA, PMDETA, DME oder 18c6 kann keine Kristallisation eines Calciates erreicht werden. Hingegen wird Verbindung 19 bei Zugabe des Kronenethers erhalten. Besonders im Vergleich mit den Metallaten von *N*-Isopropylanilin sollten

bei 1,2-Dianilinoethan ähnliche Strukturen zu erhalten sein.^[77a, 82] Bei dem Versuch, kristallines Material dieses Ansatzes aus konzentrierter THF/*n*-Hexan-Lösung zu erhalten, scheiden sich farblose Quader in sehr geringer Ausbeute ab. Nach Erfassung röntgenkristallographischer Daten stellt sich heraus, dass es sich hierbei um ein Abbauprodukt handelt (Abbildung 62):

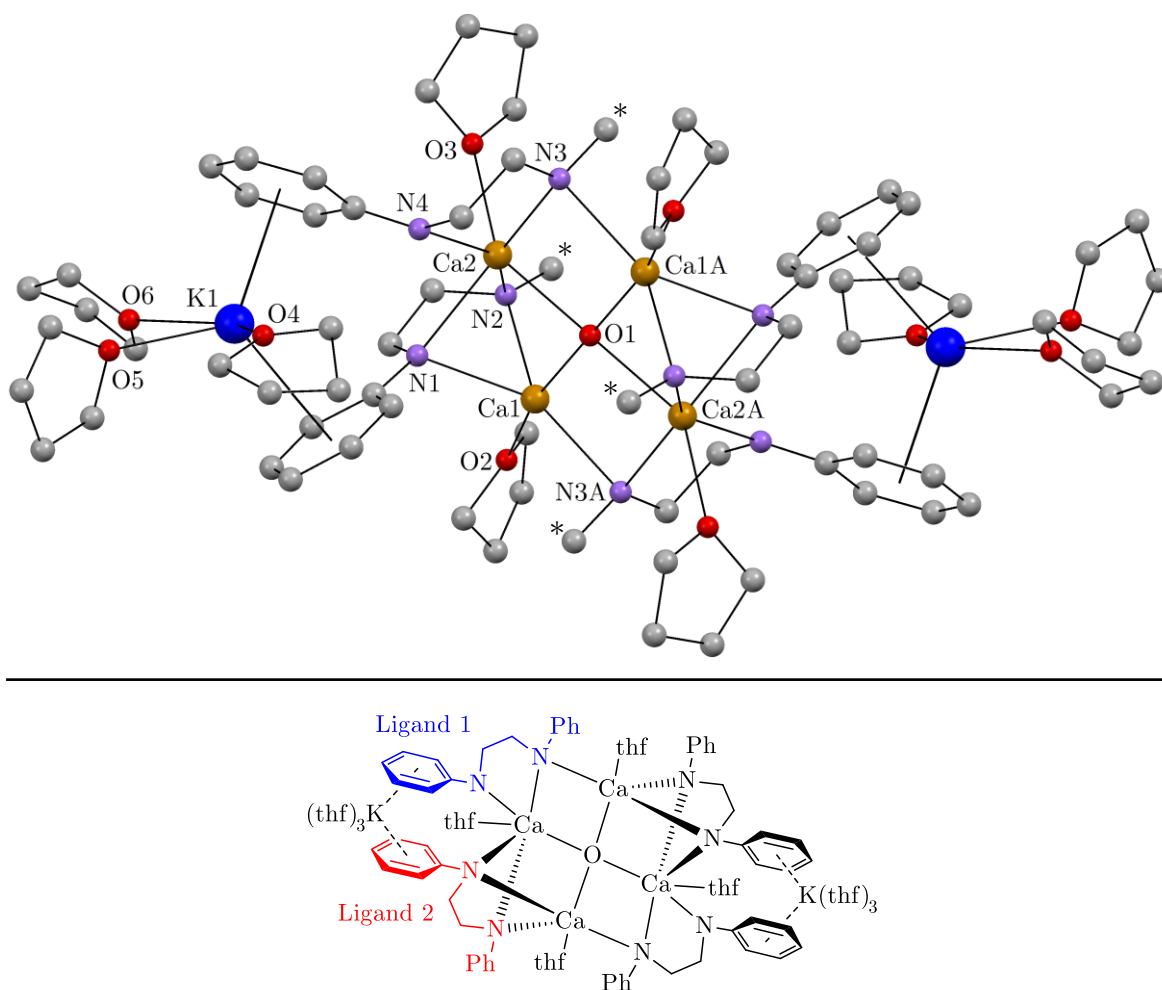


Abbildung 62: Molekülstruktur von $[(\text{thf})_3\text{K}]_2\text{Ca}_4\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}_4(\mu_4\text{-O})$ (24) (oben) sowie eine schematische Darstellung des Moleküls zur Klärung der Ligandenbezeichnungen (unten). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und jeweils einer der beiden Phenylreste der Bisamido-Liganden nicht abgebildet (markiert mit *). Die mit "A" gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $(-x+1, -y+1, -z+1)$ erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ca1–O1 224,58(5), Ca1–O2 242,2(2), Ca1–N1 248,6(2), Ca1–N2 242,1(2), Ca1–N3A 244,7(2), Ca2–O1 238,60(5), Ca2–O3 245,1(2), Ca2–N1 256,8(2), Ca2–N2 256,3(2), Ca2–N3 250,9(2), Ca2–N4 239,4(3), K1–O4 274,1(3), K1–O5 270,7(3), K1–O6 285,5(3), K1–Z_{Ar}1 316,1,^a K1–Z_{Ar}2 339,7,^a O1–Ca1–O2 163,03(7), N1–Ca1–N2 67,62(8), N1–Ca2–N2 64,31(8), N3–Ca2–N4 71,70(9). ^a auf Grundlage von Mercury 3.6.^[151]

Dieser Oxid-zentrierte, heterobimetallische Komplex der Zusammensetzung $[\{(\text{thf})_3\text{K}\}_2\text{Ca}_4\{1,2-(\text{PhN})_2\text{C}_2\text{H}_4\}_4(\mu_4\text{-O})]$ (24) ist aus vier Calcium-Bisamiden aufgebaut, deren Metallionen über ein verbrückendes Oxid als Inversionszentrum miteinander verbunden sind. Die verbleibende zweifach negative Ladung wird durch zwei Kaliumionen ausgeglichen, welche über π -Aren-Wechselwirkungen zu den Phenylresten in der äußeren Sphäre des Komplexes gebunden sind. Zentrales Merkmal ist der nahezu quadratische Calcium-Vierring, welcher durch die Oxid-Verbrückung der zwei trinuklearen Molekülfragmente $[\{(\text{thf})_3\text{K}\}\text{Ca}_2\{\text{C}_2\text{H}_4-1,2-(\text{N-Ph})_2\}_2]^+$ entsteht. Aufgrund dessen kann 24 auch als „inverse $\text{Ca}_4[\text{O}]$ -Krone“ betrachtet werden, in der das macrocyclische $(\text{K}_{0,5}\text{CaN}_2)_4$ -Dikation O^{2-} einschließt. Das Oxid-Anion weist eine quadratisch planare Umgebung auf, welche auch für vergleichbare inverse Kronen-Komplexe gefunden wurde.^[44c, 86b, 173] Wie MULVEY *et al.* zeigen konnten, reagieren heterobimetallische Magnesiate bzw. Manganate $[(\text{tmada})\text{NaM}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{tmp})_2]$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}$) unter Spaltung von THF zu vergleichbaren oxozentrierten Metallamiden.^[44c] Da jedoch keine Abbauprodukte einer solchen Reaktion zu detektieren sind, ist als Sauerstoffquelle auch eine Verunreinigung der Probe mit Feuchtigkeit bzw. Luft heranzuziehen. Bezüglich großer struktureller Ähnlichkeiten sei an dieser Stelle auch das Butadien-1,4-diid(BDD)-basierte $[\{\text{Li}(\text{thf})_{2,5}\}_2\text{Ca}_4(\text{BDD})_2(\mu_2\text{-I})_4(\mu_4\text{-O})]$ erwähnt, welches derzeit als einziges weiteres Beispiel einer inversen $\text{Ca}_4[\text{O}]$ -Krone bekannt ist.^[173a] Während Ligand 1 mit den Stickstoffatomen N3 und N4 lediglich einen Chelat-Fünfring zum Calciumion aufbaut, tritt Ligand 2 in verbrückender Funktion zwischen Ca1 und Ca2 auf. Dies führt zu Ca2–N-Abständen zwischen 239,4(3) – 256,8(2) pm, wobei der kürzeste aus der Bindung zum einzigen terminal koordinierenden Stickstoffatom N4 resultiert. Mit einem zusätzlich gebundenen THF-Molekül besitzt Ca2 die Koordinationszahl 6 und eine verzerrt trigonal-prismatische Umgebung. Das verzerrt trigonal-bipyramidal koordinierte Ca1 ($\text{O1-Ca1-O2 } 163,03(7)^\circ$) besitzt mittlere Ca–N-Bindungslängen zum Liganden 2 und ist über den Amidstickstoff N3A mit dem Calciumion Ca2A des benachbarten Molekülfragments verbunden (Ca1–N3A 244,7(2) pm).

Tabelle 5: Vergleich mittlerer Bindungslängen [pm] sowie Winkel [°] der Verbindungen 18, 19, 20, 21, 23 und 24 mit denen anderer homoleptischer Amide als auch Kalium-Calciate (L = Koligand).

Verbindung	M–N	Ca–L	K–L	N–M–N	Lit.
Kaliumamide					
$[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (18)	288,8	–	277,7	61,19 ^a	diese Arbeit
$[(18\text{c}6)_2\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (19)	283,0	–	293,2	–	diese Arbeit
Calciumamide					
$[(\text{thf})_5\text{Ca}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}_2]$ (20)	247,2	241,5	–	70,70 ^a	diese Arbeit
$[(\text{hmteta})\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (21)	237,3	264,8	–	75,10(11)	diese Arbeit
$[(18\text{c}6)\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (23)	238,5	254,8	–	75,71(15)	diese Arbeit
$[(\text{dme})_2\text{Ca}\{\text{N(H)Dipp}\}_2]$	231,1	246,2	–	112,9(2)	[81]
$[(\text{dme})_2\text{Ca}(\text{NPh})_2]$	236,9	246,1	–	98,44(8)	[156]
$[(\text{thf})_3\text{Ca}\{\text{N}(i\text{-Pr})\text{Ph}\}_2]$	234,9	242,7	–	115,8	[77a]
Kalium-Calciate					
$[\{(\text{thf})_3\text{K}\}_2(\text{thf})_4\text{Ca}_4\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}_4(\mu_4\text{-O})]$ (24)	248,1	243,7	278,1	67,88 ^a	diese Arbeit
$[\text{K}_2\text{Ca}\{\text{N(H)Dipp}\}_4]_\infty$	236,1	–	–	93,2(1) ^b	[81]
$[(\text{thf})_3\text{K}_2\text{Ca}(\text{NPh}_2)_4]_\infty$	240,3	–	265,2	n.a.	[77a]
$[\{(\text{thf})_2\text{K}(\mu\text{-N}(i\text{-Pr})\text{Ph})_2\}_2\text{Ca}]$	241,8	–	268,7	99,91(7) ^b	[77a]

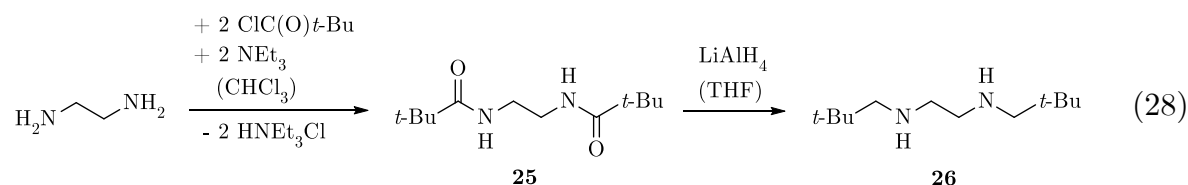
^a Mittelwert, ^b kleinster angegebener Winkel, n.a. = nicht angegeben.

Die Struktur dieses Abbauprodukts, von dem aufgrund der zu geringen Ausbeute keine NMR-Daten ermittelt werden können, untermauert die Annahme, dass Calciat-Anionen in Lösung vorhanden sind. Ebenso unterstreicht 24, dass die Ladungen von Kaliumionen ausgeglichen werden können, welche über K- π -Aren-Wechselwirkungen zu den Phenylresten in der äußeren Sphäre des Komplexes gebunden sind (siehe auch $[\{(\text{thf})_2\text{K}(\mu\text{-N}(i\text{-Pr})\text{Ph})_2\}_2\text{Ca}]$ in Abbildung 3). Der Vergleich struktureller Parameter von Calciumamiden und Kalium-Calciaten in Tabelle 5 verdeutlicht, dass die Ausbildung von heterobimetallischen Komplexen zu einer Verlängerung der Ca–N-Bindungen, verglichen mit denen der monometallischen Derivate führt. Besonders Verbindung 24 sticht mit der längsten mittleren Ca–N-Bindung hervor, welches jedoch teilweise dem Einfluss des Oxidions zugeschrieben werden kann. Weiterhin ist zu entnehmen, dass die durchschnittlichen Metall-Stickstoff-Abstände der bidentaten Bisamide länger sind als solche vergleichbarer monodentater Amide. Zurückzuführen ist dies auf die Ringspannung innerhalb der Chelat-Ringe (siehe $\angle(\text{N-M-N})$). Hieraus ergibt sich die Annahme,

dass Entsprechendes bei Kalium-Calciaten von deprotoniertem 1,2-Dianilinoethan der Fall ist, woraufhin eine erhöhte Reaktivität bzgl. Insertionen von C–C-Mehrfach- in Ca–N-Bindungen postuliert wird. Folglich wird das Gemisch „2.4A“ neben 18 und 20 auf katalytische Aktivität in der Hydroaminierung getestet, was unter 2.6 näher beschrieben ist.

2.5 *N*-Alkyl-Ethylendiamide

Um die Reihe der Substitutionsmuster von 1,2-Diaminen zu vervollständigen, wird mit *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,2-diaminoethan (26) ein Dialkyldiamin synthetisiert. Der gewählte Zugangsweg gleicht dem des *o*-Phenylendiamins 5 und stellt eine neue Synthese der literaturbekannten Verbindung dar.^[174]



Durch Umsetzung von Ethylendiamin mit Pivaloylchlorid und Triethylamin wird zunächst das Carbonsäureamid 25 in guter Ausbeute und hoher Reinheit erhalten. Durch Reduktion mit Lithiumalanat in THF findet die Umwandlung des Pivaloyl- zum Neopentylrest statt, woraufhin das Rohprodukt durch wässrige Aufarbeitung und Destillation erhalten wird.

Jedoch können bislang keine erfolgreichen Metallierungen dieses Liganden mit s-Block-Metallbasen verzeichnet werden, was einerseits der sehr geringen Acidität der NH-Protonen zugeschrieben wird. Eine Kombination derer mit dem sterischen Anspruch der Neopentyl-Reste sorgt für eine zusätzliche Hürde in der Deprotonierung von *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,2-diaminoethan. Aufgrund dessen wird jenes Dialkyldiamin kein Bestandteil tiefergehender Betrachtungen sein, womit das Unterkapitel der Metallamide geschlossen und mit deren Anwendungen fortgefahren wird.

2.6 Hydroaminierungsreaktionen

Um die Reaktivität der besprochenen Alkali- und Erdalkalimetallamide zu untersuchen, werden diese als potentielle Katalysatoren in Hydroaminierungen (im Folgenden auch „HA“) von Mono- oder Dialkinen mit sekundären Aminen eingesetzt. Im Hinblick auf die Arbeiten von GLOCK und YOUNIS *et al.*, welche die Calcium-vermittelte HA von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiinen mit diversen primären und sekundären Aminen zum Gegenstand haben^[81, 132], wird hier untersucht, inwiefern sich die Durchführung dieser Katalyse auf 1,2-Diamine anwenden lässt. Im Vordergrund steht weiterhin ein Vergleich der katalytischen Aktivitäten zwischen Kalium- und Calcium-Bisamiden als auch gemischtmetallischen Verbindungen. Da solche in vollständiger Weise basierend auf 1,2-Dianilinoethan (im Folgenden auch „DAE“) vorliegen, werden zunächst Umsetzungen mit jenem Diamin vorgenommen, wobei hauptsächlich 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin (im Folgenden auch „DPB“) als ungesättigtes Substrat zum Einsatz kommt. Um einen Vergleich mit etablierten s-Block-Metall-Katalysatoren anzustellen, werden anschließend bereits bekannte Umsetzungen sowie neue Amin-Substrat-Kombinationen getestet. Ein Großteil der unter 2.6 zusammengefassten Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht.^[168]

2.6.1 Hydroaminierung von Diinen mit Diaminen

Bei dieser Substrat-Amin-Kombination ergeben sich grundsätzlich drei Möglichkeiten bzgl. der Ausbildung verschiedener Addukte: Denkbar sind (Substrat : Amin)-Addukte von 1:1, 2:1 und 1:2. Da eine doppelte HA der Dreifachbindung und die Substitution des Stickstoffes an Position 2 bzw. 3 eines Diins bislang nicht beobachtet wurde, fließen diese Möglichkeiten nicht in die folgenden theoretischen Betrachtungen ein.

Zum einen kann die HA durch beide NH-Funktionen eines Diamins an beiden Dreifachbindungen des Diins unter Ausbildung eines cyclischen Produkts erfolgen (Abbildung 63, cy-1:1). Da jedoch gezeigt wurde, dass die Addition lediglich einer NH-Funktion an ein Diin die bei Raumtemperatur bevorzugte Reaktion ist,^[131] kann als Additionsprodukt auch ein En-in entstehen (*E*- bzw. *Z*-1:1). Addieren beide N-H-Fragmente an jeweils eine Dreifachbindung zweier Diine, sind drei Diastereomere eines En-in-substituierten Diamins denkbar (*E,E*-2:1). Unter Reaktionsbedingungen, bei denen die HA beider Dreifachbindungen zu erwarten ist, können potentielle Produkte auch so zusammengesetzt sein, dass jeweils eine Aminofunktionalität zweier Diamine ein Diin hydroaminiert (*E,E*-1:2). Eine Übersicht zu den genannten Verbindungen gibt Abbildung 63:

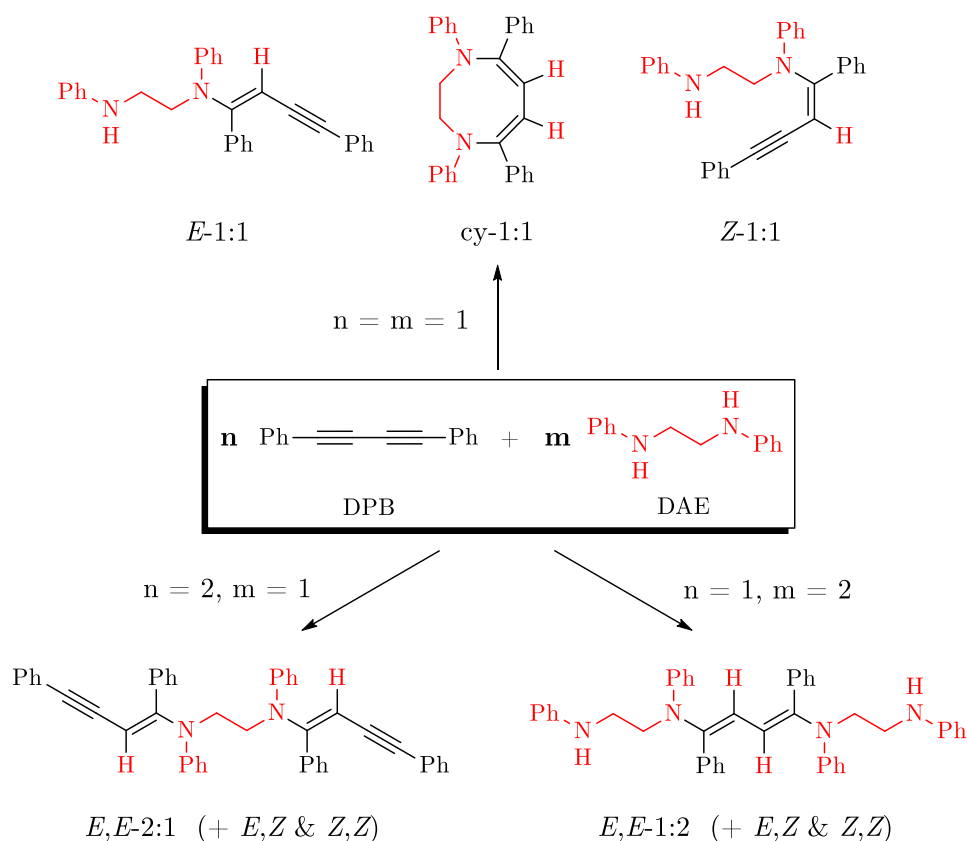
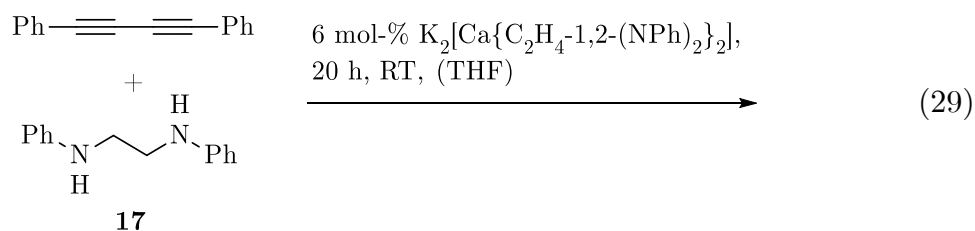


Abbildung 63: Denkbare Produkte der Hydroaminierung von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin mit 1,2-Dianilinoethan in Abhängigkeit der Stöchiometrie.

2.6.1.1 Diin / Diamin 1:1

Wie oben angedeutet lässt die zunächst bevorzugte einfache Hydroaminierung des Diins^[132] die Vermutung zu, dass die Reaktion in erster Linie zu den Produkten *E*- und *Z*-1:1 verläuft. In der üblichen Durchführung werden DAE und DPB zusammen in THF unter Stickstoff gelöst und definierte Mengen einer Lösung von 2.4A (im Folgenden auch $\text{K}_2[\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}_2]$) bekannter Konzentration in THF hinzugegeben (Reaktion 29). Je nach Temperatur und Konzentration zeigt die Farbänderung von farblos über gelb zu braun nach bestimmter Dauer einen Reaktionsfortschritt an. Es werden zu unterschiedlichen Zeiten Proben des gleichen Volumens entnommen, welche zum Reaktionsabbruch anschließend mit Wasser hydrolysiert werden. Es schließt sich eine zweimalige Extraktion des Gemisches mit Diethylether sowie die Trocknung der organischen Phase über Natriumsulfat an. Nach Filtration und vollständiger Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein meist öliges Rückstand zurück, welcher der Analyse des Produktgemisches mittels NMR-Spektroskopie dient. Die nach solcher Prozedur hergestellten Proben sind fortan mit „aufgearbeitet“ gekennzeichnet, wohingegen jene ohne Aufarbeitung (Ein Aliquot der Reaktionsmischung wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in $[\text{D}_8]\text{THF}$ gelöst) den Hinweis „inert“ tragen.



Ein Ausschnitt aus einem ^1H -NMR-Spektrum (inert) dieser Mischung nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur ist in Abbildung 65 dargestellt: Die Ethylenbrücke des nicht umgesetzten 1,2-Dianilinoethans symbolisiert das Singulett bei $\delta = 3,31$ ppm, die NH-Protonen rufen ein breites Singulett bei $\delta = 4,90$ ppm hervor. Im für Alkenylprotonen charakteristischen Bereich von $\delta = 5 - 6$ ppm sind zahlreiche

Signale zu erkennen, welche für einen Umsatz der Edukte zu Alkenylaminen sprechen: Die Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen der Singulets bei $\delta = 5,89$ und $5,33$ ppm mit den Signalen der Alkenylprotonen in *E*- und *Z*-1,4-Diphenyl-1-(*N*-methylanilino)but-1-en-3-in (*E*- bzw. *Z*-2.6A, siehe Abbildung 64)^[132] spricht für die Zuordnung zu *E*-1:1 bzw. *Z*-1:1. Auch die Triplets und Pseudo-Quartetts im Bereich $\delta = 3,2 - 4,0$ ppm, deren Interaktionen im H,H-COSY-NMR nachweisbar sind (vgl. Abbildung 66), sprechen für die Ethylenbrücken in den asymmetrischen Diaminen *E*- und *Z*-1:1. Die Kopplung des Pseudo-Quartetts bei $3,47$ ppm mit dem Signal bei $4,80$ ppm lässt einen Verweis zum NH-Proton des *E*-1:1 zu, welches durch die benachbarte Methylengruppe in ein Triplett aufspaltet. Auf gleiche Weise konnte das Signal des NH-Protons für *Z*-1:1 identifiziert werden, welches durch das breite NH-Singulett des Dianilinoethans ($\delta = 4,90$ ppm) verdeckt wird. Die hier erfolgte Zuordnung zu *E*- und *Z*-Isomer resultiert aus dem Integralverhältnis 2:1 von CH₂- zu CH-Signal.

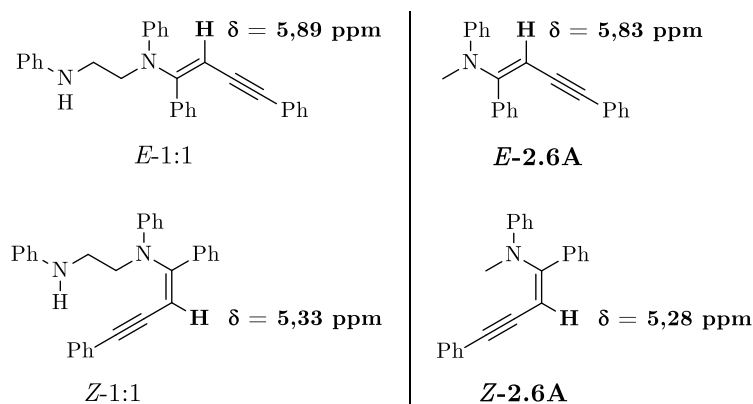


Abbildung 64: Vergleich der chemischen Verschiebungen der Alkenylprotonensignale von *E*- und *Z*-1,4-Diphenyl-1-(*N*-methylanilino)but-1-en-3-in (*E*- bzw. *Z*-2.6A) mit denen in *E*- bzw. *Z*-1:1 (jeweils in [D₈]THF).^[132]

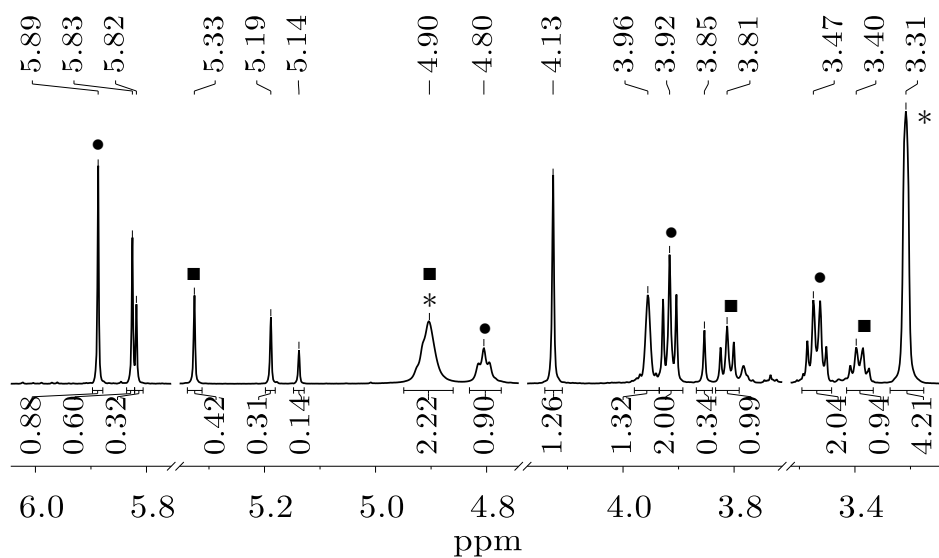


Abbildung 65: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums der Reaktionslösung Rkt.29 (inert) (600,15 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K). Signalzuordnung siehe Tabelle 6. * = 1,2-Dianilinoethan.

Tabelle 6: Zuordnung der Signale der 1:1-Addukte im ^1H -NMR-Spektrum Abbildung 65.

δ in ppm	Symbol	Zuordnung	δ in ppm	Symbol	Zuordnung
5,89	●	<i>E</i> -1:1 (CH)	3,92	●	<i>E</i> -1:1 (CH_2)
5,33	■	<i>Z</i> -1:1 (CH)	3,81	■	<i>Z</i> -1:1 (CH_2)
4,90	■	<i>Z</i> -1:1 (NH)	3,47	●	<i>E</i> -1:1 (CH_2)
4,80	●	<i>E</i> -1:1 (NH)	3,40	■	<i>Z</i> -1:1 (CH_2)

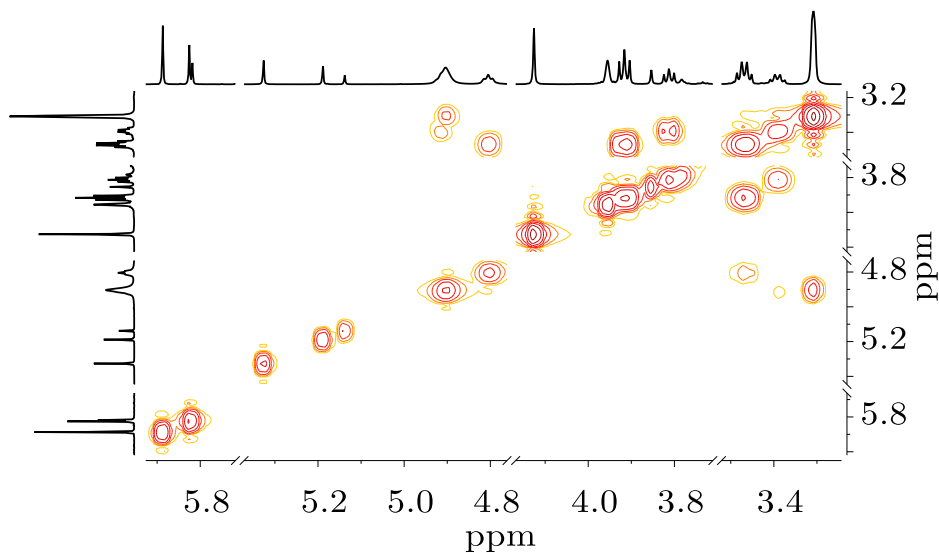


Abbildung 66: H,H-COSY-NMR -Spektrum der Reaktionslösung Rkt.29 (inert) (600,15 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K).

Darüber hinaus sind Signale im Alkenyl- und im CH₂-Bereich zu erkennen, welche 1:1-Addukten nicht zugeordnet werden können. Die Singulets bei $\delta = 3,85$, 3,96 und 4,13 ppm deuten auf das Vorliegen symmetrisch *N*-en-in-substituierter Ethylendiamine hin (*E,E*-, *E,Z*- und *Z,Z*-2:1), deren Alkenylprotonen bei $\delta = 5,14 - 5,83$ ppm ein Integralverhältnis von 1:2 zu jenen CH₂-Protonensignalen aufweisen. Das Fehlen eindeutiger Resonanzen für das Diphenylbutadiin (vgl. Abbildung 68) deutet auf dessen vollständigen Umsatz hin, was im Hinblick auf potentielle 2:1-Addukte und die Stöchiometrie von 1:1 zwangsläufig zum Verbleib von Dianilinoethan führt. Abbildung 67 verdeutlicht diesen Sachverhalt.

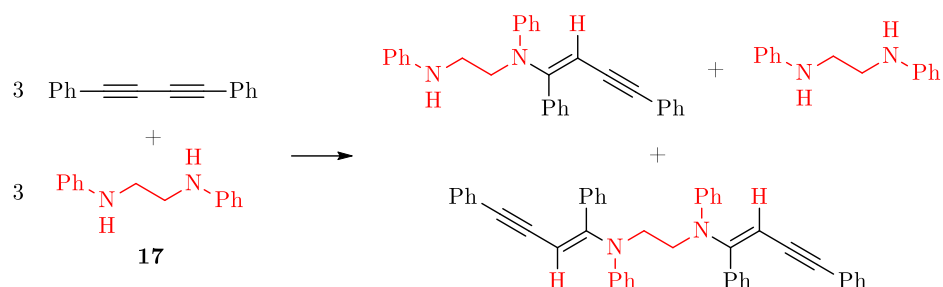


Abbildung 67: Bildung verschiedener DAE-Diin-Addukte unterschiedlicher Zusammensetzung bei Verwendung einer 1:1-Stöchiometrie.

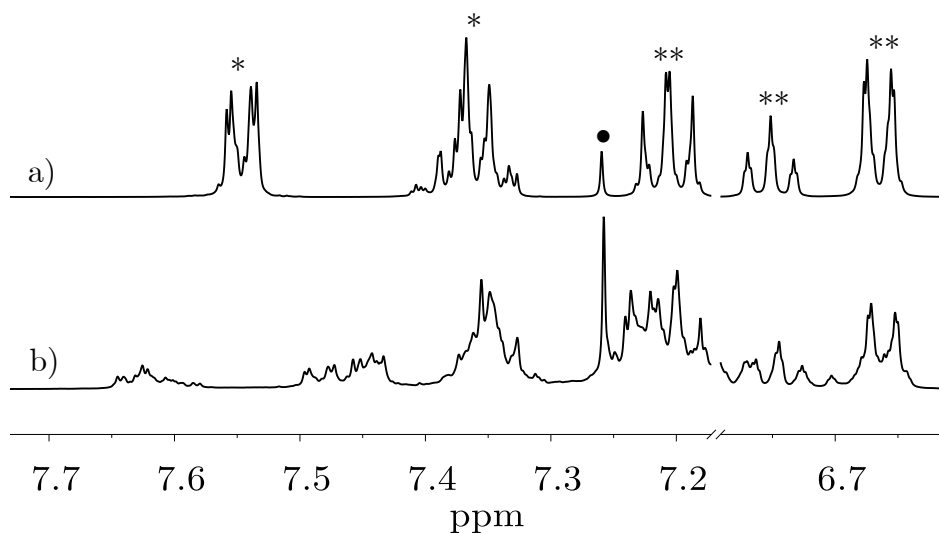


Abbildung 68: Gegenüberstellung des ¹H-NMR-Spektrums (Arylbereich) nicht reagierter Edukte ((a), 400,13 MHz, CDCl₃, 297 K) mit dem ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung Rkt.29 (aufgearbeitet) ((b), 400,13 MHz, CDCl₃, 297 K). * = 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin, ** = 1,2-Dianilinoethan, • = CDCl₃.

Aus demselben Grund ist es eher nicht wahrscheinlich, dass sich im Zuge dieser Reaktion 1:2-Addukte (1,4-Diaminobutadiene) gebildet haben. Der Rückstand der

aufgearbeiteten (s.o.) Reaktionslösung wird in Dichlormethan gelöst und einer langsamen, diffusionskontrollierten Kristallisation unterzogen. Hierbei wird die Probe in ein offenes Glasgefäß überführt, welches wiederum in ein größeres, wenige Milliliter *n*-Pentan enthaltendes Glasgefäß gestellt und verschlossen wird (siehe 4.3.2, Variante 2). Die Lagerung bei 5 °C erlaubt die Kristallisation gelber Kristalle des *Z,Z*-2:1-Adduktes 1,4,5,8,9,12-Hexaphenyl-5,8-diazadodeca-(*Z,Z*)-3,9-dien-1,11-diin (*Z,Z*-27); die Molekülstruktur ist in Abbildung 69 dargestellt:

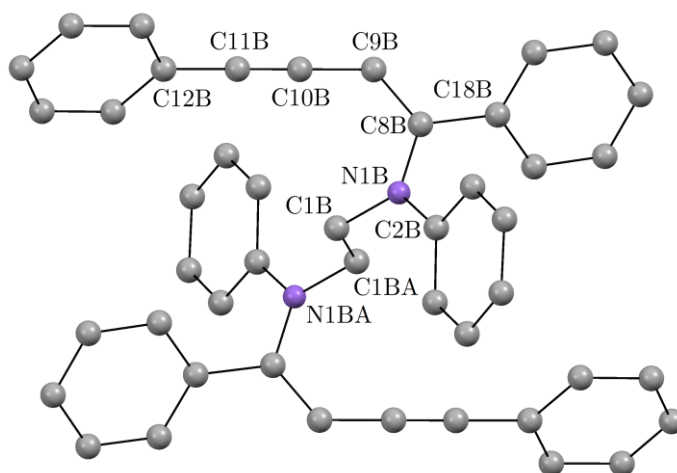


Abbildung 69: Molekülstruktur von 1,4,5,8,9,12-Hexaphenyl-5,8-diazadodeca-(*Z,Z*)-3,9-dien-1,11-diin (*Z,Z*-27). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die mit „A“ gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation ($-x+1, -y+1, -z$) erzeugt. Die asymmetrische Einheit enthält die Moleküle A und B, von denen Letzteres hier abgebildet ist. Ausgewählte Bindungslängen von Molekül A [Molekül B] [pm]: C1B–C1BA 150,8(3) [150,1(3)], N1–C1 146,1(2) [146,2(2)], N1–C2 141,1(2) [140,7(2)], N1–C8 140,3(2) [140,4(2)], C8–C9 134,7(2) [135,0(2)], C8–C18 148,6(2) [148,5(2)], C9–C10 142,4(3) [142,4(2)], C10–C11 119,9(2) [120,0(2)], C11–C12 143,2(3) [143,3(2)].

Die Bindung C1B–C1BA weist mit 150,1(3) pm den Abstand einer typischen C–C-Einfachbindung auf. Hingegen sind C8–C9 mit 135,0(2) pm und C10–C11 mit 120,0(2) pm etwas länger als es für C=C- und C≡C-Bindungen üblich ist (132 und 118 pm),^[175] was auf die Konjugation dieser Mehrfachbindungen hindeutet. Die Abstände von N1 zu C2 und zu C8 sind mit 140,7(2) bzw. 140,4(2) pm aufgrund der Bindung zu sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen kürzer als die Bindung von N1 zum sp³-hybridisierten C1. Ein Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums der oben besprochenen Reaktionslösung mit dem von *Z,Z*-27 verifiziert nun, dass die Signale bei $\delta = 5,83$ und 4,13 ppm in Abbildung 65 den Protonen der C=CH bzw. CH₂-

Gruppen des 2:1-Adduktes (*Z,Z*-27) zuzuordnen sind. Weiterhin ist zu erkennen, dass ein weiteres Isomer als Nebenprodukt zusätzlich kristallisiert und die intensitätsschwachen Signale bei $\delta = 5,19$ und $3,95$ ppm hervorruft (vgl. Abbildung 70).

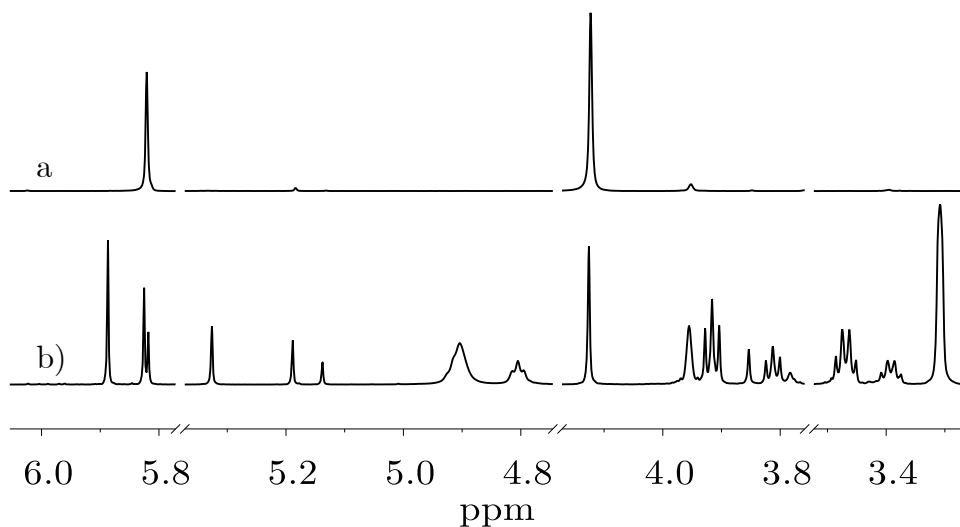
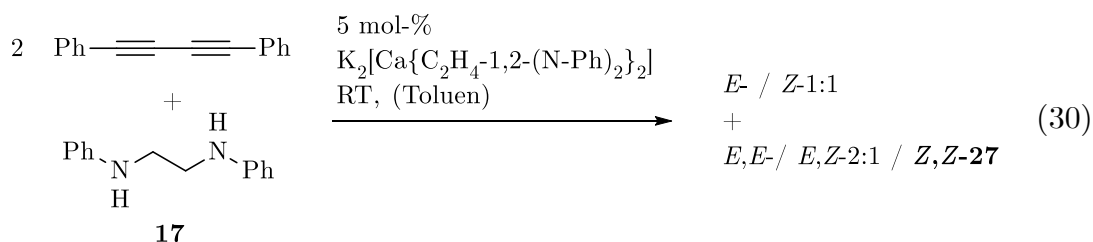


Abbildung 70: Gegenüberstellung des ^1H -NMR-Spektrums von *Z,Z*-27 ((a), 400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) mit dem ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung Rkt.29 (inert) ((b), 600,15 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K).

Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass bei der Verwendung der 1:1-Stöchiometrie zunächst die Addition einer N–H- an eine Dreifachbindung stattfindet. Das hieraus resultierende 1:1-Addukt besitzt jedoch aufgrund der zweiten sekundären Aminofunktion ebenfalls die Fähigkeit, Hydroaminierungen einzugehen und reagiert mit weiterem Edukt zu *Z,Z*-27 und seinen Isomeren. Somit stehen zwei Reaktionen in Konkurrenz zueinander, welche zu Gemischen unterschiedlicher Addukte führen.

2.6.1.2 Diin / Diamin 2:1

Um die Bildung des im Vergleich zum 1:1- unpolaren 2:1-Adduktes zu begünstigen und den Einfluss des Lösungsmittels zu untersuchen, wird die Reaktion bei Raumtemperatur in Toluol durchgeführt und die Stöchiometrie zu 2:1 (Diin / Diamin) geändert. Im Wesentlichen gehen hieraus zwei Resultate hervor: Zum einen wird bei gleichbleibender Katalysatorbeladung die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch verringert, was erst nach 6 Tagen zu einem annähernd quantitativen Umsatz des 1,4-Diphenyl-1,3-butadiins führt. Allerdings fällt *Z,Z*-**27**, welches das Hauptprodukt in dieser Synthese darstellt, aus der Reaktionslösung aus und es kann durch Filtration mit Ausbeuten bis zu 69 % isoliert werden. Jedoch bilden sich auch hier die zwei anderen Diastereomere von **27** sowie *E*- und *Z*-1:1, welche in Lösung verbleiben.



Um die zeitlich variierenden Anteile der Edukte und Produkte untereinander zu bestimmen und so einen qualitativen Reaktionsverlauf darstellen zu können, werden ^1H -NMR-Spektren über einen Zeitraum von ca. 20 Tagen aufgenommen. Der prozentuale Anteil der Reaktionsteilnehmer an der Phenylprotonengesamtheit ($I_{\text{Ph,ges}} = 30$) wird aus den Integralen spezifischer Signale (s.u.) ermittelt. In erster Näherung wird hier das alleinige Vorliegen der Edukte sowie Hydroaminierungsprodukte ohne Abbaureaktionen während der Umsetzung angenommen. Zu beachten ist, dass die Multipletts der Ethylenbrücken der 1:1-Addukte in CDCl_3 bedeutend schlechter von denen der 2:1-Addukte getrennt sind ($\delta = 3,75 - 4,25$ ppm). Daher werden die Singulets der Alkenylprotonen zu dieser Berechnung herangezogen (mit Ausnahme von 1,2-Dianilinoethan), was folgendes Beispiel verdeutlicht:

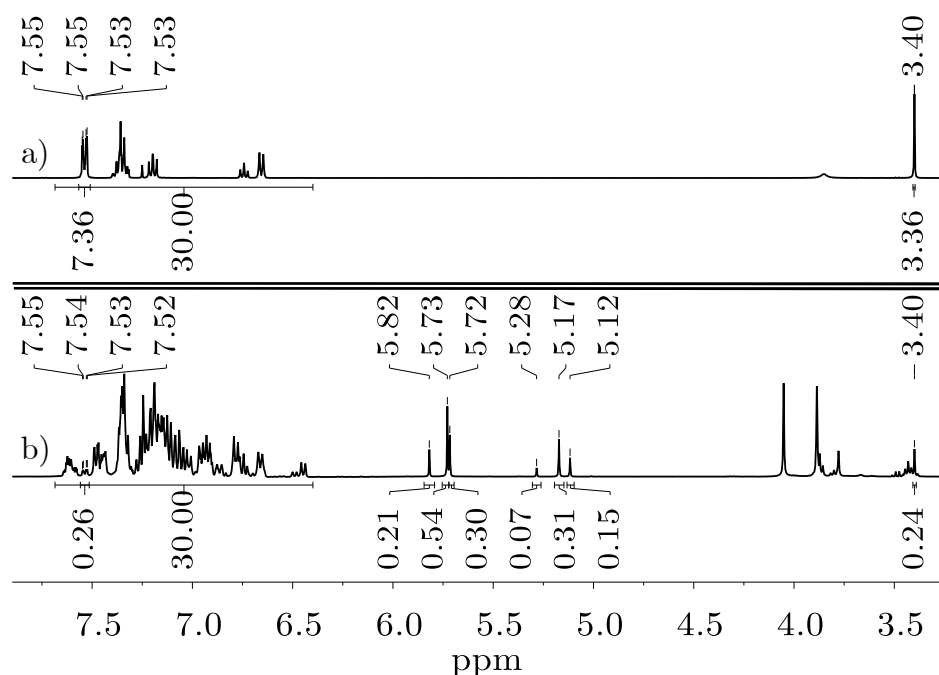


Abbildung 71: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches Rkt. 30 nach 2 h (a) und nach 5 d und 21 h Rühren bei RT (b). (jeweils 400,13 MHz, CDCl_3 , 297 K).

Tabelle 7: Berechnung der relativen Anteile der Reaktionspartner in Reaktion 30 auf Grundlage von Abb. 71 (b).

$I_{CH/1:1}(100\%) = 1$	$I_{CH/2:1}(100\%) = 2$	$I_{CH_2/DAE}(t = 0) = 4$	$I_{o\text{-Ph}/DPB}(t = 0) = 8$
(für δ s.u.)	(für δ s.u.)	($\delta = 3,40$ ppm (s))	($\delta = 7,54$ ppm (dd))
$I_{CH/1:1} = 0,28$	$I_{CH/2:1} = 1,3$	$I_{CH_2/DAE} = 0,24$	$I_{o\text{-Ph}/DPB} = 0,26$
$X_{1:1} = \underline{28\ \%}$	$X_{2:1} = \underline{65\ \%}$	$X_{DAE} = \underline{6\ \%}$	$X_{DPB} = \underline{3,25\ \%}$
$I_{CH/1:1} = \Sigma I(\delta = 5,82, 5,28 \text{ ppm})$			
$I_{CH/2:1} = \Sigma I(\delta = 5,73, 5,72, 5,17, 5,12 \text{ ppm})$			

Zu Beginn der Reaktion ($t = 0$) befinden sich lediglich 2 eq DPB und 1 eq DAE in Lösung, was einer Gesamt-Phenylprotonenanzahl von $I_{\text{Ph/ges}} = 30$ entspricht. Dies führt zu einem Integral der Ethylenprotonen von $I_{CH_2/DAE}(t = 0) = 4$ und einem Integral der *o*-Phenylprotonen von $I_{o\text{-Ph}/\text{Diin}}(t = 0) = 8$, welche nach $t = 2$ h Reaktionszeit bereits geringfügig abnehmen (vgl. Abbildung 71 (a)). Nach einer Dauer von 5 d und 21 h liegen die Anteile nur noch bei $X_{DAE} = 6\ \%$ und $X_{DPB} = 3,25\ \%$. Würden die Edukte ausschließlich zu den 1:1-Addukten reagieren, lägen diese neben einem Äquivalent unreaktiertem Diin vor, was bei gleichbleibendem $I_{\text{Ph/ges}}$ zu einer Alkenylprotonen-Integralsumme von $I_{CH/1:1}(100\%) = 1$ führen würde.

Diese Summe zeigt in Abbildung 71 (b) einen Wert von $I_{CH/1:1} = 0,28$ an, welcher das Vorliegen von 28 % des maximal möglichen Anteils an *E*-1:1 bzw. *Z*-1:1 entspricht. Analog verhält es sich mit den 2:1-Addukten: Reagierten die Edukte vollständig zu *E,E*-, *E,Z*- und *Z,Z*-2:1, würden diese Produkte das vollständige $I_{Ph/ges}$ ausmachen, was zu einer Alkenylprotonen-Integralsumme von $I_{CH/2:1}(100\%) = 2$ führen würde. Im genannten Beispiel ist $I_{CH/2:1} = 1,3$, also liegt der Anteil der 2:1-Addukte an allen vorliegenden Verbindungen bei 65 %. Die so berechneten Werte zu unterschiedlichen Reaktionszeiten dienen als Grundlage für die graphische Darstellung in Abbildung 72:

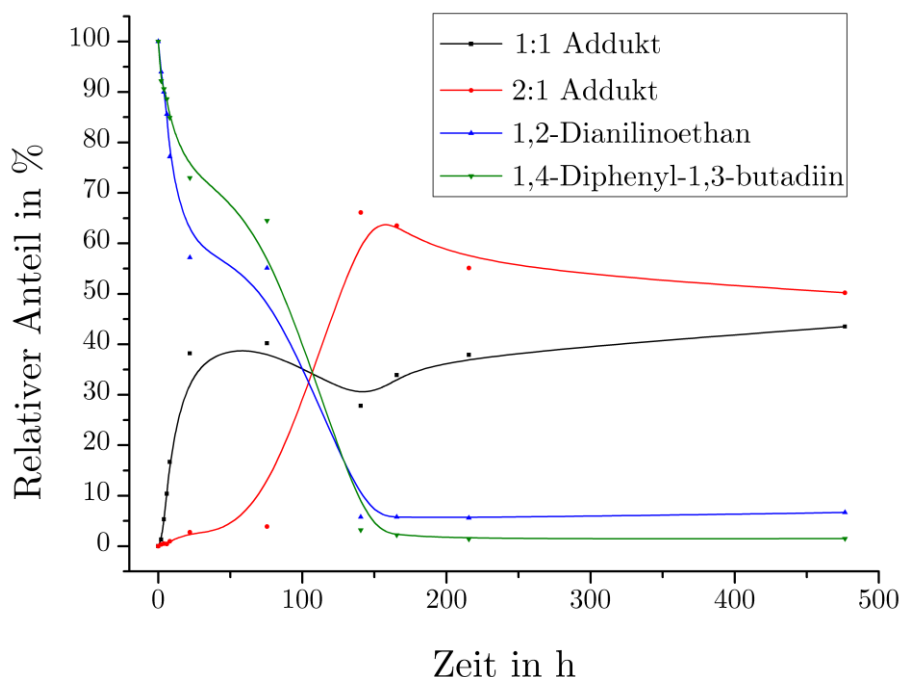


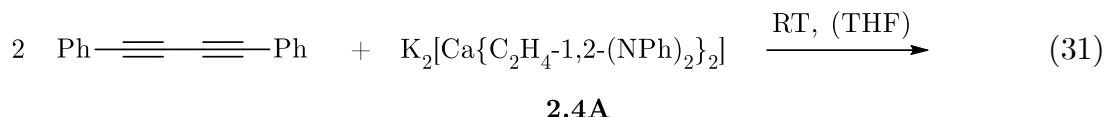
Abbildung 72: Zeitabhängige Veränderung der relativen Anteile der Edukte und Produkte in Reaktion 30.

Zu Beginn reagieren Diamin und Diin fast ausschließlich zum 1:1-Addukt, symbolisiert durch die schwarze Kurve. Deren steiler Anstieg zwischen 0 und 22 h geht einher mit einer drastischen Verringerung des Gehaltes an DAE und Diin, wohingegen der Diingehalt aufgrund der Stöchiometrie zunächst höhere Werte aufweist (grüne Kurve). Während nach 76 h Reaktionszeit ein lokales Maximum der schwarzen Kurve mit 40 % erreicht ist, zeichnet sich an der roten Kurve ein geringes Anwachsen des Anteils an 2:1-Addukt von 3 auf 4 % ab. In diesem Intervall

(22 – 76 h) findet eine schwächere Konzentrationsabnahme des Diamins gegenüber dem Diin statt und es resultiert ein Sattelpunkt in der blauen Kurve. Dies verdeutlicht, dass neben der Hydroaminierung des Diins durch DAE nun auch die Hydroaminierung des Diins durch das 1:1-Addukt beginnt. Letzteres hat die vermehrte Bildung des 2:1-Adduktes zur Folge, dessen Anteil bei 141 h ein Maximum von 66 % besitzt. Ab diesem Punkt beginnt das 2:1-Addukt *Z,Z*-27 auszufallen, welches neben Toluol auch in Diethylether eine mäßige Löslichkeit aufweist. Daraus folgt, dass gemäß der Probenaufarbeitung (s.o.) ein erheblicher Teil dessen nicht in die organische (Ether-)Phase übergeht, aus der die NMR-Spektren generiert werden. Dementsprechend spiegeln die Kurven ab diesem Zeitpunkt die Zusammensetzung der überstehenden Lösung wider, welche die löslichen Komponenten *E*- und *Z*-1:1 sowie *E,Z*- und *E,E*-2:1 beinhaltet. Aufgrund dieser Tatsache kommt es ab $t = 141$ h zu einem Abfall der roten Kurve, da 2:1-Addukt dem Gemisch durch Fällung entzogen wird. Gleichzeitig steigt der Anteil des 1:1-Adduktes an der Phenylprotonen-Gesamtheit, bis schließlich nach einem Intervall von 260 h nur noch schwache Änderungen erkennbar sind (rot: von 55 auf 50 %, schwarz: von 38 auf 44 %). Dieser Anstieg ist auch ein Hinweis darauf, dass das 1:1-Addukt unregiert in der überstehenden Lösung verbleibt, zumal nur noch geringfügig Diin enthalten ist (2,2 % bei 166 h). Die Zunahme der 1:1-Integrale resultiert lediglich aus der Abnahme der Konzentration des 2:1-Adduktes, welche durch die Fällung von *Z,Z*-27 erklärt werden kann. 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin kann am Ende der Datenaufnahme mit 1,5 % Anteil als nahezu quantitativ umgesetzt angesehen werden. Mit 7 % liegt der Gehalt an Diamin geringfügig höher, was jedoch von den hydrolysierten Liganden des Mediators herrührt.

Es ist zu bemerken, dass die eingesetzte Stöchiometrie von 2 eq Diin zu 1 eq Diamin bei dem beobachteten quantitativen Umsatz des Ersten theoretisch keine 1:1-Addukte zulässt. Im vorliegenden Fall sind sie jedoch stets vorhanden. Dies könnte zum einen mit nicht exakt getroffenen Einwaagen erklärt werden; eine zu geringe Anfangskonzentration an Diin kann bzgl. der Integralverhältnisse im Spektrum Abbildung 71 a) hingegen ausgeschlossen werden. Zum anderen sind bestimmte

Nebenreaktionen durch den Katalysator nicht auszuschließen. Die relativ langen Reaktionszeiten können zur Oligomerisation der Dreifachbindungen führen, was einen vorzeitigen Verbrauch des Substrates zur Folge hätte. Hierzu ist es angebracht, die Reaktivität des Mediators „ $\text{K}_2[\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}_2]$ “ bezüglich 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin in einer stöchiometrischen Reaktion (Reaktion 31, Bisamid : Diin = 1:1) zu untersuchen.



Im NMR-Versuch wird festes DPB mit einem definierten Volumen Katalysator-Stammlösung (in THF) versetzt, die resultierende Lösung zur Trockne eingengt und wieder in $[\text{D}_8]\text{THF}$ aufgenommen. Zu verschiedenen Zeiten werden mit dieser Probe ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen, welche in den nachfolgenden Abbildungen vergleichend mit den Edukten dargestellt sind:

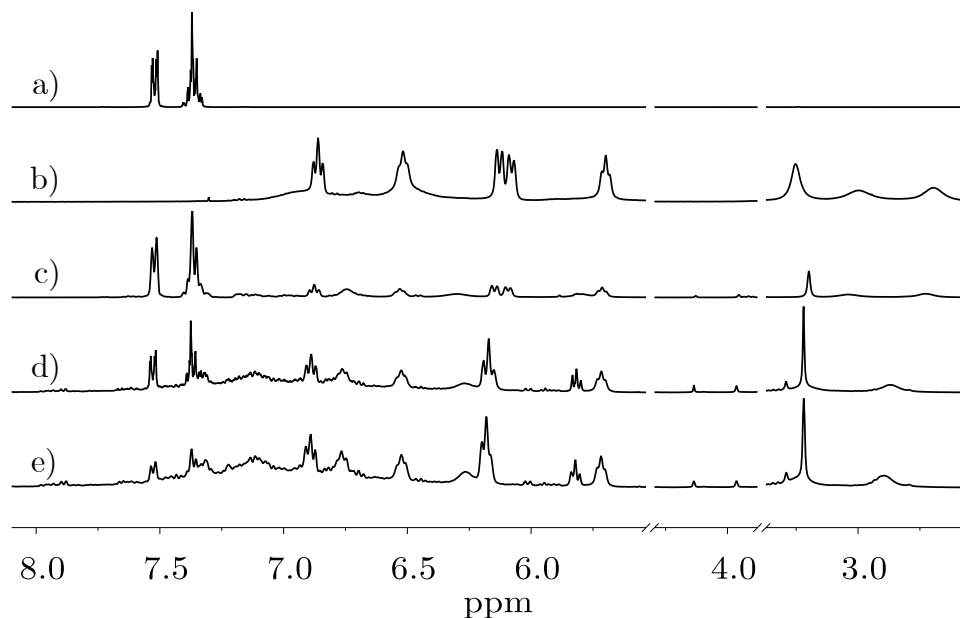


Abbildung 73: ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösung Rkt.31 zu unterschiedlichen Zeiten (c) 1 h RT, (d) 12 d RT, (e) 26 d RT und ^1H -NMR-Spektrum von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin (a) bzw. 2.4A (b). (jeweils 400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K).

Diese deuten an, dass über einen Zeitraum von 26 Tagen bei Raumtemperatur, allerdings ohne Rühren, ein Abbau des Diins durch das Calciat stattfindet. Abbildung 73 zeigt, dass die Signalstärke der Phenylprotonen-Multipletts des Diins auf Kosten des Anwachsens nicht eindeutig zuordenbarer Aryl-Signale abnimmt. Weiterhin kommt es zur Veränderung der breiten, zu den Ethylenbrücken der Calciatmischung zugehörigen Singulets im Alkyl-Bereich. Die Multiplizität des Signals bei $\delta = 6,11$ ppm (Spektrum (b)) ändert sich nach 12 Tagen von Doppeldublett zu Triplet mit einer Differenz der chemischen Verschiebung von $\Delta\delta = 0,07$ ppm. Dies ist ein Hinweis darauf, dass auch das Kalium-Calciat einer chemischen Veränderung unterliegt und somit der Katalysator in den oben besprochenen Reaktionen nach gewisser Zeit abgebaut wird.

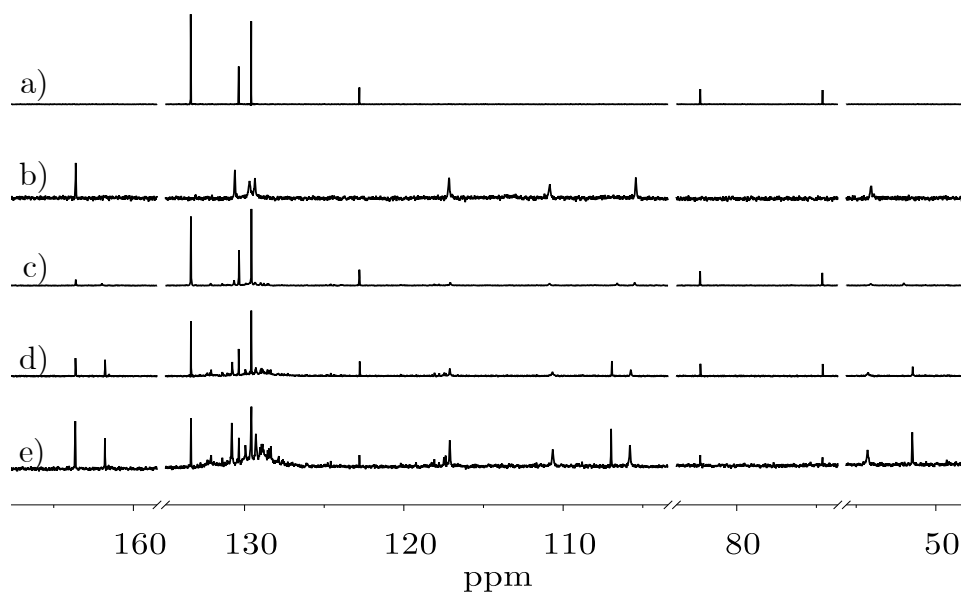


Abbildung 74: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung Rkt. 31 zu unterschiedlichen Zeiten (c) 1 h RT, (d) 12 d RT, (e) 26 d RT und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin (a) bzw. 2.4A (b). (jeweils 100,62 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K).

Anhand der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in Abbildung 74 fällt zunächst auf, dass nach 26 Tagen Reaktionszeit alle Singulets der Calciat-Mischung 2.4A erhalten bleiben. Auch die Signale der Phenyl-Kohlenstoffatome (Diin, $\delta[\text{ppm}] = 132,2$ (*o*-C), 129,2 (*p*-C), 128,4 (*m*-C), 121,7 (*i*-C)) sind nach 12 bzw. 26 Tagen noch zu erkennen. Hingegen nimmt die Signalintensität der quartären Kohlenstoffatome (C_q) der Dreifachbindung ($\delta = 81,2$ bzw. 73,5 ppm) stetig ab und es entstehen neue

Resonanzen im Aryl-Bereich $\delta = 125 - 135$ ppm. Des Weiteren treten neue Singulets bei $\delta = 161,8$, $107,0$ und $51,5$ ppm auf. Eine Verfärbung der Lösung von gelb transparent ($t = 1$ h) zu intensiv dunkelblau ($t = 12$ d) lässt auf eine Oligomerisierung der Dreifachbindungen zu konjugierten Systemen bzw. zu radikalischen Spezies schließen. In diesem Zusammenhang denkbar wäre eine Dimerisierung zu 1,2,5,6-Tetraphenyl-cycloocta-1,5-dien-3,7-diin. Cycloocta-1,5-dien-3,7-diin **2.6B** wurde von ESSELMAN *et al.* als energetisch günstigstes Produkt einer 1,3-Butadiin-Dimerisierung berechnet, jedoch nicht isoliert oder charakterisiert.^[176] Hier wird der Weg einer [2+2]-Cycloaddition mit anschließender COPE-Umlagerung zu radikalischen Spezies (ii) über Cycloocta-1,2,3,5,6,7-hexaen (iii) zu **2.6B** beschrieben (iv, Abbildung 75). Alternativ dazu wird die Doppelbindungsisomerie i) im Cyclobutadienring diskutiert, welche durch BERGMANN-Cyclisierung (v) über eine *p*-Benzin-Diradikalspezies zum Dimer **2.6B** führen würde (vi).

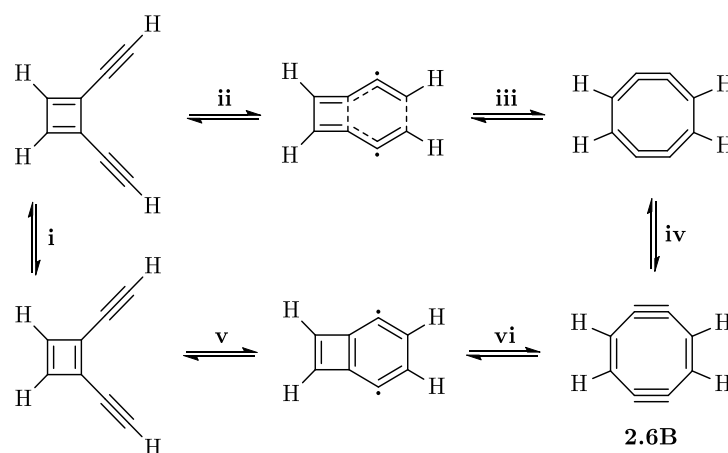
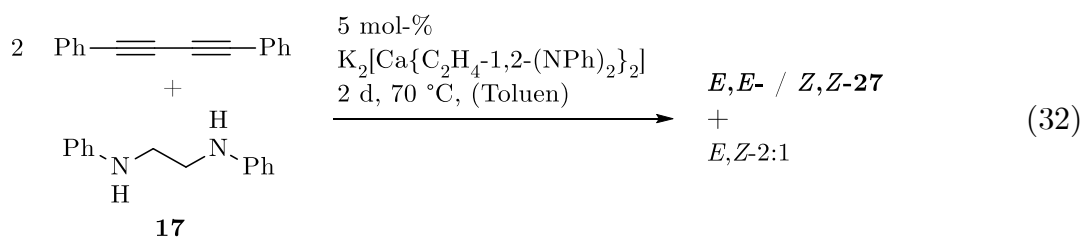


Abbildung 75: Schematische Darstellung verschiedener Wege der Dimerisierung von Diinen über 1,2-Diethinylcyclobutadien.^[176]

Aufgrund unzureichender spektroskopischer Vergleichsdaten bzgl. **2.6B** bzw. des hier u.U. vorliegenden 1,2,5,6-Tetraphenylcycloocta-1,5-dien-3,7-diins bleibt die Argumentation bzgl. der Bildung des Letzten spekulativer Natur. Weiterhin möglich scheint eine Trimerisierung des Diins zum 1,3,5-Tris(phenylethynyl)-2,4,6-triphenylbenzen (bzw. zum asymmetrischen 1,2,4-Derivat), welche beispielsweise durch Cobaltcarbonyl- und andere Übergangsmetallkomplexe vermittelt wird.^[177]

Solche Cycloadditionsprodukte sind allerdings farblos und würden nicht zur blauen Farbe der Lösung beitragen.^[177a] Letztlich belegen die NMR-Experimente, dass über einen längeren Zeitraum ein Abbau des Diins durch den Katalysator stattfindet, was den hohen Anteil von 1:1-Addukt bei verbrauchtem Diin (Abbildung 72) erklärt. Die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit kann also zu einer Minimierung der 1:1-Zwischenprodukte führen.

Wird die Reaktionstemperatur bei gleichbleibender Eduktkonzentration auf 70 °C erhöht, ist nach zwei Tagen ein Umsatz des Diins von 99 % zu beobachten:



Verglichen mit der Reaktionsführung bei Raumtemperatur ist hier kein 1:1-Addukt mehr feststellbar und die Produkte liegen in Lösung vor, was jedoch weitere Schritte zur Isolierung von *Z,Z*-27 notwendig macht: Wird dieses mittels Extraktion aus der Reaktionsmischung entfernt, reichert sich die überstehende Lösung mit den zwei weiteren Isomeren an. Der nach mehrmaliger Extraktion erhaltene Feststoff enthält jedoch zunehmende Anteile an *E,E*- und *E,Z*-Addukt; eine vollständige Abtrennung von *Z,Z*-27 auf diesem Weg ist also nicht möglich. Hieraus ergibt sich dennoch die Möglichkeit, mittels erneuter Extraktion und Kristallisation das *E,E*-2:1-Addukt *E,E*-27 zu isolieren (für experimentelle Details siehe 4.3.3). Allerdings fällt es stets mit kristallinem *Z,Z*-27 an, was eine vollständige Charakterisierung bislang nicht zulässt. Da die Intensität der Singulets bei $\delta = 5,11$ und 3,78 ppm in dieser Probe größer als die der anderen Signale ist, schließt sich hieraus die Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu diesem Produkt in Tabelle 9 (s.u.). Die Molekülstruktur von 1,4,5,8,9,12-Hexaphenyl-5,8-diazadodeca-*(E,E)*-3,9-dien-1,11-diin *E,E*-27 zeigt Abbildung 76. Die Stickstoffatome besitzen mit einer Winkelsumme von 357° eine verzerrt trigonal planare Bindungsumgebung, welche die Konjugation des freien Elektronenpaares mit dem Alkenylrest ermöglicht. Dies äußert sich zudem

in dem Abstand N1–C2, welcher mit 139,0(4) pm etwa 5 pm kleiner als der Abstand zum *ipso*-Kohlenstoffatom des Phenylrestes (N1–C18, 144,3(4) pm) ist. Hingegen sind C2–C3 mit 135,0(4) pm und C4–C5 mit 120,5(4) pm etwas länger als für C=C- und C≡C-Bindungen üblich (132 und 118 pm)^[175]. Dies und die leicht verkürzte Einfachbindung C3–C4 mit 141,7(4) pm (143 pm für C(sp²)–C(sp))^[175] verdeutlichen eine Konjugation der Mehrfachbindungen in der Amino-en-in-Einheit.

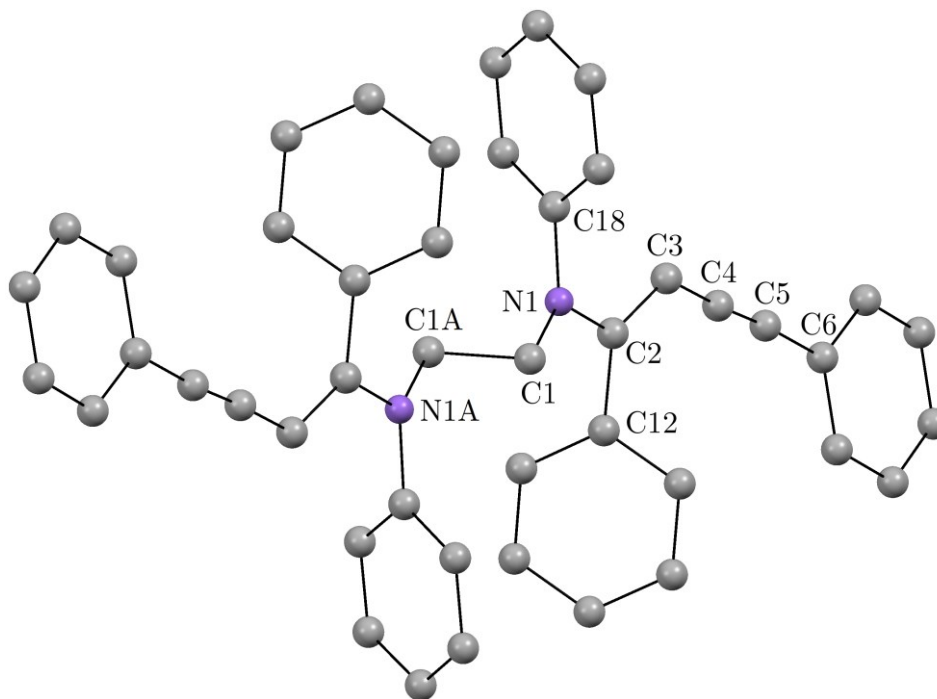


Abbildung 76: Molekülstruktur von 1,4,5,8,9,12-Hexaphenyl-5,8-diazadodeca-(*E,E*)-3,9-dien-1,11-diin (*E,E*-27). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die mit “A” gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrioperation (–x, –y+1, –z+1) erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C1–C1A 153,0(6), N1–C1 147,0(4), N1–C2 139,0(4), N1–C18 144,3(4), C2–C3 135,0(4), C2–C12 149,4(4), C3–C4 141,7(4), C4–C5 120,5(4), C5–C6 142,9(4).

Wird die Konzentration der Ausgangsstoffe gleichermaßen erhöht, so kann unter äquivalenten Bedingungen keine Änderung bzgl. des Umsatzes an Diin pro Zeiteinheit festgestellt werden. Lediglich das Verhältnis von 2:1- zu 1:1-Addukt wächst zugunsten des ersten. Wird jedoch das Diin im Überschuss (6:1) eingesetzt, so kann bei Raumtemperatur schon 66 h Reaktionsdauer ein quantitativer Umsatz des Diamins zu *E,E*-, *E,Z*- und *Z,Z*-27 beobachtet werden. In der nachfolgenden Tabelle 8 sind ausgewählte Beispiele der Hydroaminierung von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin mit 1,2-Dianilinoethan unter verschiedenen Reaktionsbedingungen und

Stöchiometrien (siehe Konzentration) aufgelistet. Werden katalytische Mengen KOH in DMSO zur Reaktionsmischung zugesetzt, findet entgegen diverser Hydroaminierungen, welche mit Hilfe von einfachen Alkali-Basen durchgeführt werden,^[93] keine Reaktion statt. Auch die Erhöhung des Anteils auf 35 mol-% erzielt keinen Umsatz der beiden Edukte.

Tabelle 8: Hydroaminierung von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin mit 1,2-Dianilinoethan unter verschiedenen Reaktionsbedingungen und verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator, Beladung	Konzentration	LM	t in h	T in °C	Umsatz in % ^b	(1:1) : (2:1) in % ^a
[K ₂ Ca{N(H)Dipp} ₄], 6 mol-%	c(DAE) = c(DPB) = 0,1 M	THF	180	RT	0	–
18, 10 mol-%			31	66	0	–
			150	RT	0	–
20, 5 mol-%			10	66	0	–
			23	66	0	–
2.4A , 6 mol-%	c(DAE) = c(DPB) = 0,07 M	THF	20	RT	100	64 : 36
		Toluen	240		98	82 : 18
20, 10 mol-%	c(DAE) = 0,08 M, c(DPB) = 0,16 M	Toluen	192	RT	0	–
KOH, 35 mol-%	c(DAE) = 0,07 M, c(DPB) = 0,14 M	DMSO	132	RT	0	–
			3	90	0	–
2.4A , 5 mol-%	c(DAE) = 0,1 M, c(DPB) = 0,2 M	Toluen	160	RT	98	16 : 84
			160	RT	98	29 : 71
			48	70	99	0 : 100
	c(DAE) = 0,03 M, c(DPB) = 0,2 M		66	RT	100 ^c	0 : 100

^a Berechnung auf Grundlage der Integralsumme von δ_{CH} der 1:1- bzw. 2:1 Addukte:

(1:1) = $(100 \cdot I_{CH/1:1}) / (I_{CH/1:1} + 0,5I_{CH/2:1})$, (2:1) = $(100 \cdot I_{CH/2:1}) / (I_{CH/1:1} + 0,5I_{CH/2:1})$,

^b Umsatz an Diphenylbutadiin, mit Ausnahme von: ^c Umsatz an Dianilinoethan. Jeweils bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie.

In Übereinstimmung mit der Calciat-vermittelten HA von Diphenylbutadiin mit sekundären Aminen findet auch hier unter Einsatz der Kalium- (18) bzw. Calcium-Amide des DAE (20) kein Umsatz in dieser Reaktion statt. Erst die Mischung aus beiden (2.4A, K:Ca = 2:1) unter Bildung von heterobimetallischen Komplexen ist in der Lage, die betrachtete Reaktion zu beschleunigen. Wird der von GLOCK *et al.* etablierte Komplex [K₂Ca{N(H)Dipp}₄] hier als Mediator eingesetzt, findet jedoch ebenso keine Umsetzung zu den besprochenen Addukten statt. Zu erklären ist die

höhere Aktivität des potentiellen Präkatalysators $\text{K}_2[\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}_2]$ (2.4A) mit Ringspannungen, welche durch den Chelat-Fünfring verursacht werden. Folglich werden die Ca–N-Bindungen zusätzlich geschwächt und sind für initiiierende Insertionen des Diins zugänglicher. Über die Rolle des Kaliums kann an dieser Stelle ebenfalls nur spekuliert werden: Ordnet sich das potentielle Calciat in der Weise an, wie sie oben anhand des Oxid-Clusters 24 und Vergleichen mit $[\{(\text{thf})_2\text{K}(\mu\text{-N}(i\text{-Pr})\text{Ph})_2\}_2\text{Ca}]^{[77a]}$ angenommen wird, kommt es zur Stabilisierung des Kaliums durch K- π -Aren-Wechselwirkungen. Folglich wird den Phenyl-Resten des Diamids Elektronendichte entzogen, was die Delokalisation der negativen Ladung vom Stickstoffatom in jene Substituenten fördert. Dies würde eine zusätzliche Verlängerung der Ca–N-Bindung veranlassen und die Reaktivität im Vergleich zu 20 erhöhen.

Erklärungsansätze zur Entstehung sowohl des *E*-1:1-Adduktes als auch von *E,E*-27 gibt der Katalysezyklus in Abbildung 77. Das auf deprotoniertem DAE basierte Kalium-Calciat, hier vereinfachend dargestellt als Ca-Bisamid-Fragment 2.6C, bietet die Möglichkeit der Insertion einer Dreifachbindung des Diins in die Ca–N-Bindung (i). Ein hierdurch entstehendes Carbanion, formuliert durch das siebengliedrige cyclische Intermediat 2.6D, wird im nächsten Schritt (ii) durch in Lösung befindliches Diamin protoniert, woraufhin die heteroleptische Amid-Zwischenstufe *E*-2.6E entsteht. In dieser binden nun ein (DAE-)Monoamid und ein (*N*-{Diphenylbut-1-en-3-in-1-yl}-DAE)Amid an das Calciumion. Die sekundären Aminofunktionen der Liganden sind hier aus Gründen der Übersichtlichkeit frei in den Raum orientiert dargestellt. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die Stickstoffatome an andere Kalium- oder Calciumionen einer potentiell multinuklearen katalytisch aktiven Spezies koordinieren. Die Molekülstrukturen bereits erwähnter Kalium-Calciat, in denen die Kaliumionen durch π_{Aren} -Wechselwirkungen verbrückend wirken, legen dies nahe.^[77a, 81, 178] Von diesem Ausgangspunkt ergeben sich nun drei Möglichkeiten zu weiteren Reaktionsschritten. Einerseits kann mittels intramolekularer Protonolyse durch die verbleibende NH-

Funktion im Schritt (iii) das *E*-1:1-Addukt gebildet und der Katalysator 2.6C zurückgewonnen werden.

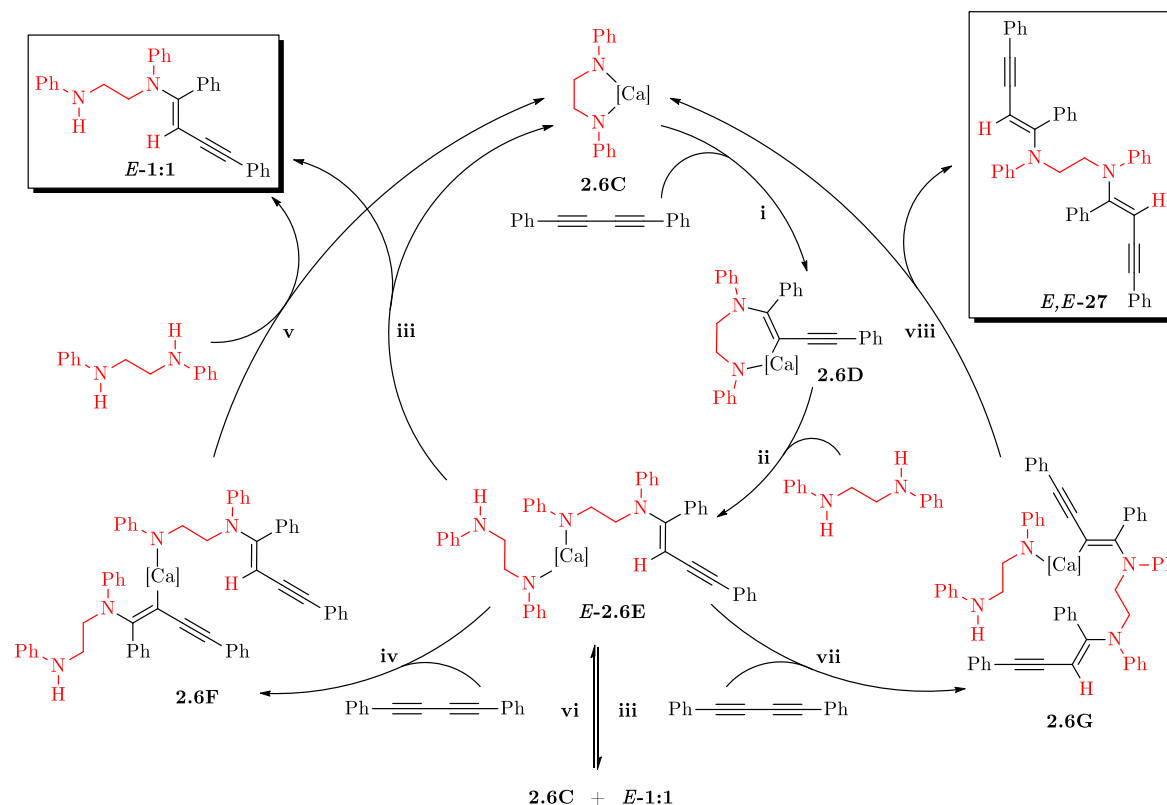


Abbildung 77: Plausible Katalysezyklen zur Calcium-vermittelten Bildung von Diin-Diamin-Addukten verschiedener Zusammensetzung. Aufgrund der nicht bekannten Zusammensetzung der katalytisch aktiven Spezies ist das Calcium-Zentrum vereinfacht als [Ca] dargestellt.

Weiterhin ist die erneute Insertion eines Diins in die (DAE)Monoamid-seitige Ca–N-Bindung denkbar (iv), welche die *cis*- β -Aminoethenylcalcium Zwischenstufe 2.6F hervorruft. Protoniert durch überschüssiges Diamin kann dieses folglich zu zwei Molekülen *E*-1:1 und dem Calciat 2.6C abreagieren (v). Die Bildung der 2:1-Addukte kann durch die dritte Möglichkeit (vi – viii) erklärt werden: Das laut Reaktionsverlauf zuerst entstehende 1:1-Addukt (hier exemplarisch als *E*-Isomer dargestellt) kann durch das verbleibende NH-Proton mit dem Katalysator 2.6C ein Säure-Base-Gleichgewicht zur heteroleptischen Spezies *E*-2.6E ausbilden (vi/iii). Erfolgt nun die Insertion des Diins in die Ca–N-Bindung des (*N*-{Diphenylbut-1-en-3-in-1-yl}-DAE)Amid-Liganden (vii), kann das Ethenylcalciumamid 2.6G formuliert werden, welches durch intramolekulare Protonolyse den Katalysator

regeneriert und *E,E*-27 liefert (viii). Da jedoch signifikante Mengen des *Z*-1:1-Adduktes gebildet werden und das *Z,Z*-Isomer als Hauptprodukt der 2:1-Addukte darstellt, müssen Isomerisierungen oder abweichende Insertionsschritte während dieses Prozesses eine wichtige Rolle spielen.

Die in Schritt (i) dargestellte *syn*-Addition des Ca–N-Fragments an das Diin kann auch in der Weise geschehen, dass das Calciumion und das Stickstoffatom an der Doppelbindung in dem folgenden cyclischen Intermediat *trans* zueinander stehen (vgl. 2.6H und (ix) in Abbildung 78). Eine Protonierung des Carbanions an diesem *anti*-Additionsprodukt durch überschüssiges Diamin (x) und intramolekulare Protonolyse des heteroleptischen Amids *Z*-2.6E (xi) wären im Anschluss denkbar. Ebenso ist die folgende Möglichkeit in Betracht zu ziehen: Erfolgt die Protonierung von 2.6D durch das Diamin nicht am Carbanion sondern am Amid-Stickstoffatom, so lässt sich nach Schritt (xii) das Intermediat 2.6I formulieren. Bezüglich der Isolierung des Calcium-Kumulenylkomplexes $[(\text{tmeda})\text{Ca}(\mu\text{-Ph})(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{CPh})]_2$ ^[40f] kann hier eine 1,3-Umlagerung der carbanionischen Ladung postuliert werden (xiii), woraufhin sich die Kumulenyl-Spezies 2.6K bildet. Diese stünde nun im Gleichgewicht mit der Rückreaktion zu 2.6I als auch mit der Bildung des *trans*- β -Aminoethenylcalcium-Intermediates 2.6L (xiv), welches durch intramolekulare Protonolyse das *Z*-1:1 Addukt bildet und 2.6C regeneriert (xv).

Analog zum Gleichgewicht (vi/iii) und den darauffolgenden Schritten (vii) und (viii) kann *Z*-1:1 nun zum *E,Z*-2:1 oder durch erneute Isomerisierung zum *Z,Z*-2:1-Addukt reagieren.

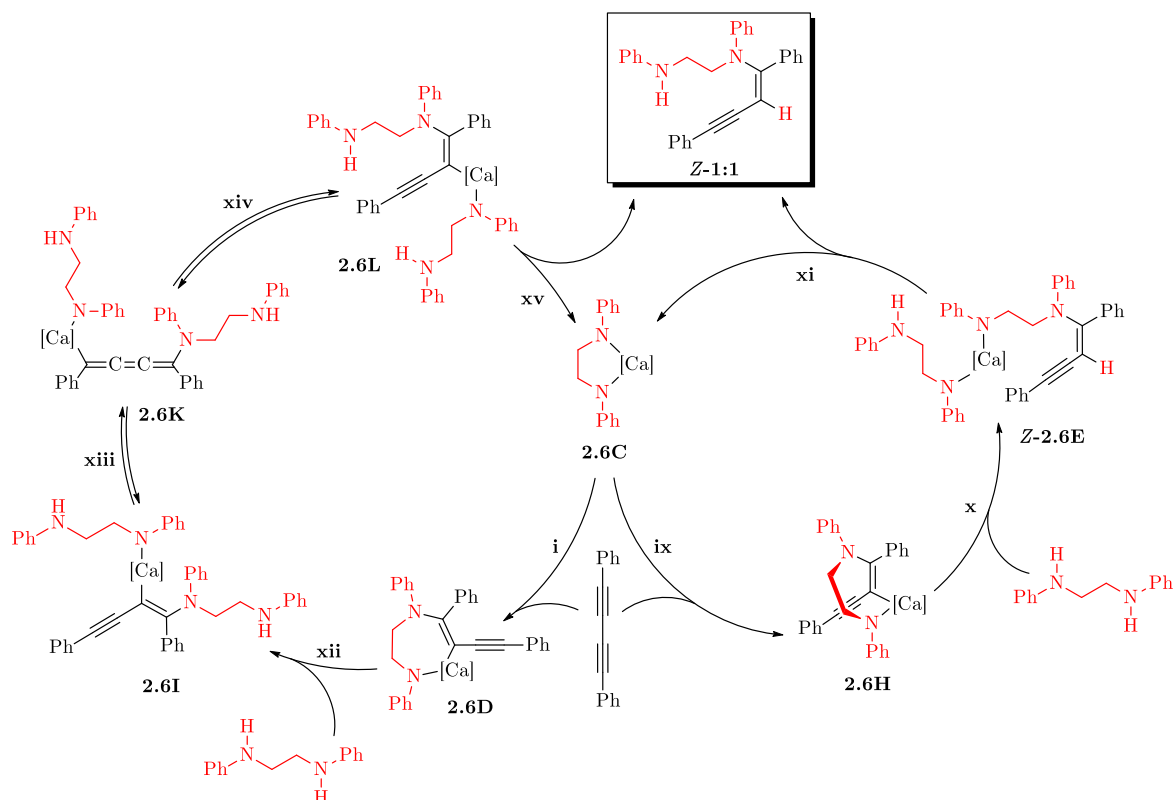


Abbildung 78: Denkbare Reaktionspfade zur Entstehung des *Z*-Isomers von *N*-(Diphenylbut-1-en-3-in-1-yl)-dianilinoethan *Z*-1:1. Aufgrund der nicht bekannten Zusammensetzung der katalytisch aktiven Spezies ist das Calcium-Zentrum vereinfacht als [Ca] dargestellt.

Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass unter Einsatz katalytischer Mengen einer Mischung von 18 und 20 (2.4A) eine Addition beider Aminofunktionen des 1,2-Dianilinoethans an je eine Dreifachbindung von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin möglich ist. Diese K/Ca-vermittelte intermolekulare Hydroaminierung ist aufgrund der Bildung von α -Addukten regioselektiv, jedoch bzgl. der Doppelbindungsisomere nicht stereoselektiv, was unter 2.6.2 nochmals aufgegriffen wird. Allerdings kann durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen das reine *Z,Z*-Isomer des 2:1-Adduktes in Ausbeuten bis zu 69% erhalten werden. Weiterhin findet auch nach längeren Reaktionszeiten und erhöhten Temperaturen keine doppelte HA einer Alkinylfunktion statt, weshalb diese Reaktion unter diesen Bedingungen als chemoselektiv bezeichnet werden kann.

2.6.2 Isomerisierungen der 2:1-Addukte

Im Zuge der NMR-spektroskopischen Charakterisierung von *Z,Z*-27 wird festgestellt, dass dieses unter Einwirkung von Licht einer Isomerisierung unterliegt. Wird eine in CDCl_3 gelöste Probe an Tageslicht gelagert, führt das zur Ausbildung der zwei weiteren Diastereomere, wie die folgende Gegenüberstellung von ^1H -NMR-Spektren zeigt:

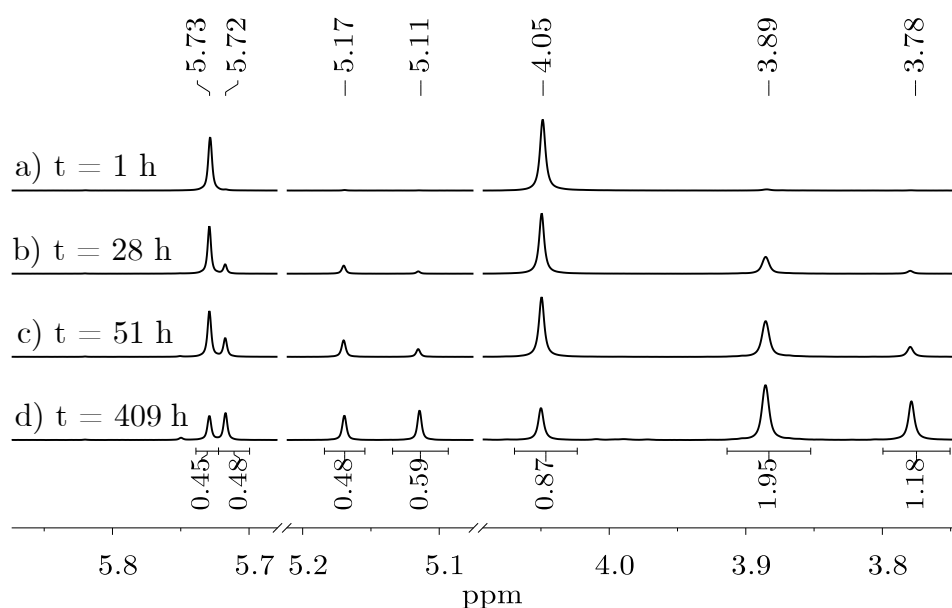


Abbildung 79: Ausgewählte Bereiche von ^1H -NMR-Spektren (jeweils 400,13 MHz, CDCl_3 , 297 K) einer Probe von *Z,Z*-27 nach unterschiedlicher Lagerungsdauer t an Tageslicht bei RT. Signalmarkierung und Integrale auf Grundlage des Spektrums (d)).

Nach einer Stunde der Handhabung bei Raumtemperatur und Tageslicht liegt noch überwiegend *Z,Z*-27 in Lösung vor (Abbildung 79 (a)). Lagert das NMR-Röhrchen weitere 27 h ohne Lichtschutz, so ist das Anwachsen mehrerer Singulets zu verzeichnen: Jene Signale bei $\delta = 5,72$, 5,17 und 3,89 ppm sind dem *E,Z*-Isomer zuzuordnen, da zum einen die verschiedenen Ausrichtungen der Doppelbindungen zwei getrennt voneinander liegende Alkenylprotonen-Singulets hervorrufen. Zum anderen deutet das Integralverhältnis von 1:1:4 auf eine Zuordnung der Ethylenbrücke zum Singulett bei 3,89 ppm. Eine Folge hieraus ist, dass die unterschiedliche räumliche Anordnung der Stickstoff-gebundenen Reste keinen

Einfluss auf die Äquivalenz der CH₂-Protonen hat, wie es z.B. für die 1:1-Addukte der Fall ist (siehe Abbildung 65).

Tabelle 9: Zuordnung der Signale und Berechnung der Anteile der verschiedenen Isomere von 27 am Beispiel von ¹H-NMR-Spektrum d) in Abbildung 79.

δ in ppm	Zuordnung	δ in ppm	Zuordnung
5,73	<i>Z,Z</i> -27 (CH)	4,05	<i>Z,Z</i> -27 (CH ₂)
5,72	<i>E,Z</i> -2:1 (CH)	3,89	<i>E,Z</i> -2:1 (CH ₂)
5,17	<i>E,Z</i> -2:1 (CH)	3,78	<i>E,E</i> -27 (CH ₂)
5,11	<i>E,E</i> -27 (CH)		
$I_{Z,Z-27(CH_2)} = 0,87$		$I_{E,Z-2:1(CH_2)} = 1,95$	
$\Sigma I_{CH_2} = 4$		$\Sigma I_{CH_2} = 4$	
$X_{Z,Z-27} = \underline{21,75\%}$		$X_{E,Z-2:1} = \underline{48,75\%}$	
		$I_{E,E-27(CH_2)} = 1,18$	
		$\Sigma I_{CH_2} = 4$	
		$X_{E,E-27} = \underline{29,50\%}$	

Die Abnahme des Anteils von *Z,Z*-27 erfolgt bis zu einer Dauer von 51 h der Lagerung an Tageslicht rapide zu Gunsten des Anteils an *E,Z*-2:1, wohingegen sich die Signale des *E,E*-Isomers nur langsam intensivieren. Schließlich zeichnen sich ab 409 h kaum noch Änderungen in der Zusammensetzung ab und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen allen Isomeren ein (siehe Abbildung 80 (a)). Die Berechnung der zugehörigen Werte kann in Tabelle 9 am Beispiel der Integrale des ¹H-NMR-Spektrums (d) in Abbildung 79 nachvollzogen werden.

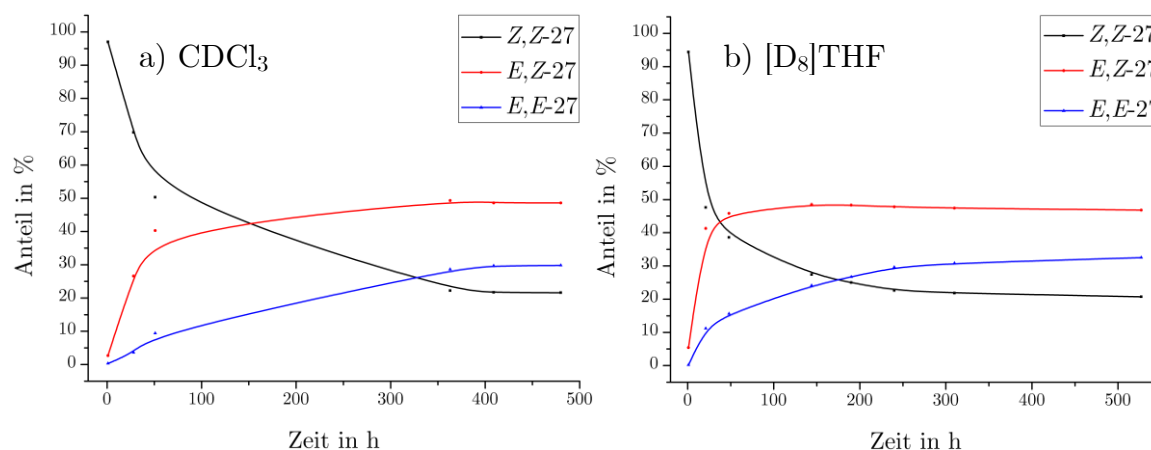


Abbildung 80: Zeitabhängige Änderung der relativen Anteile der Diastereomere von 27 unter Lagerung an Tageslicht in verschiedenen Lösungsmitteln.

Um zu überprüfen, ob das protische Lösungsmittel Chloroform die E/Z -Isomerisierung initiiert, wird eine Wiederholung des Experiments im polaren aprotischen THF durchgeführt. Im Vergleich des besprochenen Verlaufes in CDCl_3 zur Messreihe in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (Abbildung 80 b)) fällt auf, dass sich anfangs zwar eine schnellere Umwandlung zu E,Z vollzieht, es letztlich jedoch zur Einstellung eines ähnlichen Gleichgewichts von Z,Z (20 %) : E,Z (47 %) : E,E (33 %) kommt. Dies entspricht in etwa der zu erwartenden statistischen Verteilung, die für E,Z im Vergleich mit den symmetrischen Derivaten die doppelte Anzahl an Permutationen zulässt. Auch entspricht die Ungleichung $X(E,E) > X(Z,Z)$ der zu erwartenden höheren thermodynamischen Stabilität eines E -Isomers im Vergleich zum Z -Isomer.

Wird die unter gleichen Bedingungen hergestellte Probe von Z,Z -27 lichtgeschützt gelagert, verläuft die hier besprochene Isomerisierung nur mit sehr geringer Geschwindigkeit (Abbildung 81). Der Anteil von Z,Z -27 verringert sich demzufolge nach 407 h von 94 auf 86 % zugunsten des Anteils von E,Z -27. Durch Entfernung des Lichtschutzes nach dieser Zeit findet die Einstellung der gleichen Zusammensetzung wie oben beschrieben statt.

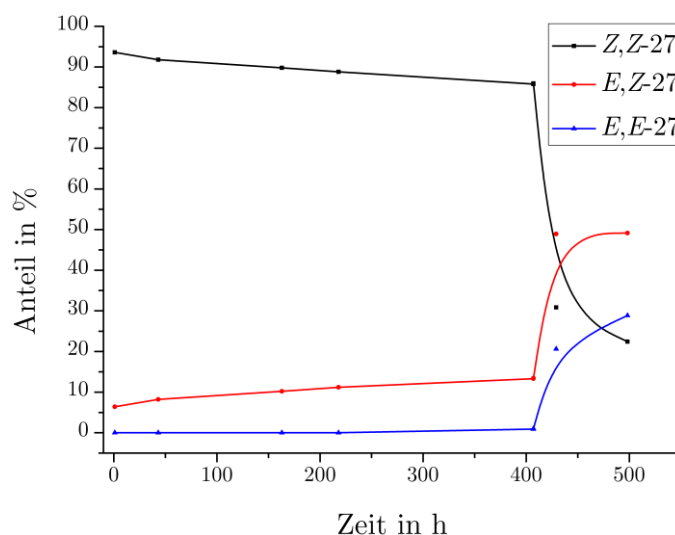


Abbildung 81: Isomerisierung von Z,Z -27 unter Ausschluss von Licht als auch nach Entfernen des Lichtschutzes (bei $t = 407$ h).

Anhand dieses Verhaltens ist es denkbar, dass das Auftreten von *E,E*-, *E,Z*- und *Z,Z*-27 während der Hydroaminierung keinen mechanistischen Ursprung hat, sondern dass sich die Bildung aller drei Isomere durch die Reaktionsführung an Licht vollzieht. Aufgrund dessen wird diese Heterofunktionalisierung inklusive der Bereitung der NMR-Proben unter Ausschluss von Tageslicht wiederholt, was allerdings zum gleichen, oben beschriebenen Ergebnis führt (Bildung aller 2:1-Adduktisomere, Ausfallen von *Z,Z*-27). Dies belegt zusätzlich, dass die Addition der NH-Funktionen nicht stereoselektiv abläuft und untermauert somit die postulierten Katalysezyklen in den Abbildungen 77 und 78.

2.6.3 Weitere Amin-Substrat-Kombinationen

Wie die vorangehenden Abschnitte zeigen, eignet sich das Calciatgemisch 2.4A als Katalysator für die Hydroaminierung von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin mit 1,2-Dianilinoethan zur Synthese definierter Produkte. Um eine potentielle Addition von DAE an Monoalkine zu überprüfen, wird unter Zuhilfenahme von 2.4A die HA zweier substituierter Acetylene mit diesem Diamin untersucht. Wird unter vergleichbaren Bedingungen Diphenylethin zur Reaktion gebracht, kann auch nach längeren Reaktionszeiten kein Umsatz festgestellt werden. Hingegen erweist sich 1-Phenyl-1-propin als vergleichsweise reaktionsfreudig, jedoch bleiben die Umsätze mit diesem Alkin gering. Dennoch zeichnet sich die Formierung einer Vielzahl der möglichen Produkte ab (siehe Anhang A5), welche unterschiedliche Addukte (1:1 vs. 2:1) sowie deren Regio- und Diastereoisomere darstellen können. Folglich wird durch den hier eingesetzten Mediator keine Selektivität sowie ausreichende katalytische Aktivität konstatiert.

Vergleichbare Ergebnisse lassen sich in der Hydroaminierung von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin mit verschiedenen Diaminen erhalten: Kommen *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,2-diaminobenzen (5) oder *N,N'*-Diphenyl-1,2-diaminobenzen (12) zum Einsatz, so

lässt sich lediglich bei Verwendung des Ersten ein relativ geringer Umsatz zu bislang nicht identifizierten Produkten beobachten (siehe Anhang A6). Bei der Hydroaminierung von 2 eq DPB mit *N*-Phenylethyldiamin kommt es zur Ausbildung mit *E*-/*Z*-1:1 vergleichbaren Singulettts im Alkenylbereich, welche auf eine Formierung von En-inen hindeuten (siehe Anhang A7). Weiterhin können zwei Doppel-Tripletts, die zugehörige Ethylenbrücke symbolisierend, diese Annahme untermauern. Da hier auch nach längerer Reaktionszeit keine Alkenylprotonen von 2:1-Addukten zu erkennen sind, kann gefolgert werden, dass die primäre Alkyl-NH₂-Funktion keine Hydroaminierung eingeht und die Acidität der Aminprotonen ein wichtiges Kriterium für diese Umsetzung ist. Auf die Zuordnung möglicher Produkte in dieser und den anderen Synthesen wird allerdings aufgrund nicht erfolgter Charakterisierung nicht näher eingegangen. Sie bietet hingegen eine Grundlage für zukünftige Arbeiten, welche sich an diese anschließen können.

3. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl neuartige Bis(aryl)-verbrückte Iminomethylphenolate als auch 1,2-Phenyl- und Ethylendiamide der s-Block-Metalle synthetisiert und bezüglich katalytischer Aktivität in Hydroaminierungsreaktionen untersucht.

Mit Dikalium-2,2'-bis(2-oxidobenzylidenamino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (2) und Dikalium-2,2'-bis(2-oxido-3-methoxybenzyliden-amino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (4) sind die ersten Kaliumsalze der Salen-ähnlichen Liganden 1 und 3 isoliert und deren ungewöhnliche Festkörperstrukturen charakterisiert worden. Während 2 als cyclisches Oktamer kristallisiert, welches im Zentrum Toluenumoleküle durch K- π -Aren-Wechselwirkungen koordiniert, bildet sich aus dem 3-Methoxy-substituierten Derivat 3 das hexanukleare Kalium-Phenolat 4 mit einem zentralen K₆O₆-Quader als THF-Addukt.

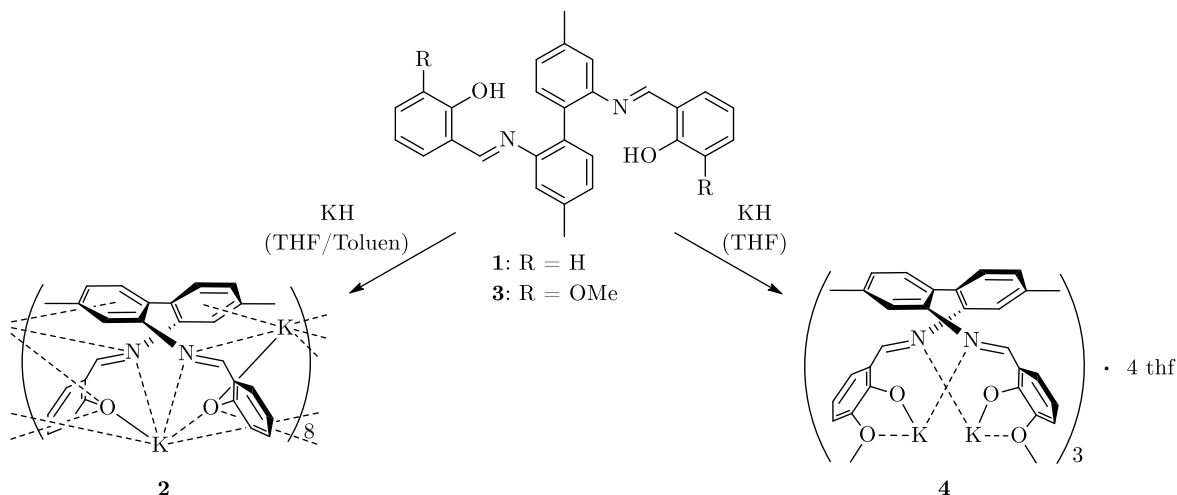


Abbildung 82: Synthese von Dikalium-Iminomethylphenolaten.

In Verbindung 4 treten drei unterschiedliche Koordinationsformen auf, welche in THF-Lösung erhalten bleiben und entsprechend getrennte Signalsätze im ¹H-NMR-Spektrum hervorrufen. Die an Position 3 des Salicylidenamino-Restes gebundene Methoxyfunktion kann in diesem Komplex eine Verminderung der Aggregation und eine erhöhte Löslichkeit in THF bewirken. Hingegen weist 2 in diesem Lösungsmittel

eine schlechte und in Toluol eine äußerst geringe Löslichkeit auf. Ein Umsatz beider Salze mit Calciumdiiodid unter Fällung von KI ist zwar möglich, jedoch konnten bislang keine entsprechenden Komplexe definierter Zusammensetzung isoliert werden. Auch die Metallierung von 1 und 2 mit $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ führt zu dem Ergebnis, dass aufgrund möglicher Oligomerisierungen der Erdalkalimetallkomplexe keine einheitlichen Produkte erhalten bzw. isoliert werden können.

Auf Grundlage *N*-Aryl- als auch *N*-Alkyl-substituierter 1,2-Phenylendiamide gestaltet sich die Synthese von Calciumkomplexen als schwierig, was einerseits dem sterischen Anspruch der Alkylreste zugeschrieben wird. Andererseits verhindert die eingeschränkte Flexibilität des 1,2-Diaminobenzentrückgrats, dass eine ausreichende koordinative Absättigung des Metallions durch Verbrückung mit weiteren Liganden erfolgen kann. Hingegen weist das kleinere Magnesiumion im dinuklearen $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]_2$ (14) eine für Erdalkalimetallamide typische $(\text{MgN})_2$ -Verknüpfung auf. Das dieser Verbindung zugrunde liegende *N,N'*-Diphenyl-1,2-diaminobenzol (12) kann weiterhin zum Dikalium-Bisamid 13 metalliert werden, welches in THF zur Bildung EPR-aktiver Radikalanionen neigt. Auch das asymmetrisch substituierte *N*-Phenyl-*N'*-Mesityl-1,2-diaminobenzol lässt sich mit Kaliumhydrid zum Dikalium-Bisamid $[(\text{thf})\text{K}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(N-Ph)-2-(N-Mes)}\}]$ (16) umsetzen und die entsprechende Molekülstruktur ermitteln: In diesem Koordinationspolymer befinden sich in der asymmetrischen und tetranuklearen wiederkehrenden Einheit verbrückende Amidofunktionen sowie $\text{K}-\pi$ -Aren-Wechselwirkungen. Dies führt zu vergleichsweise kleinen Koordinationszahlen am Kaliumion von 3 und 4. Eine Salzmetathese zum Calcium-Bisamid wäre anschließend nicht nur bzgl. der Anordnung im Festkörper, sondern auch für den Einsatz des resultierenden Komplexes als Katalysator in der Hydroaminierung interessant: Durch die inhärente Asymmetrie des Liganden sind Verbesserungen bzgl. Stereoselektivitäten zu erwarten (s.u.).

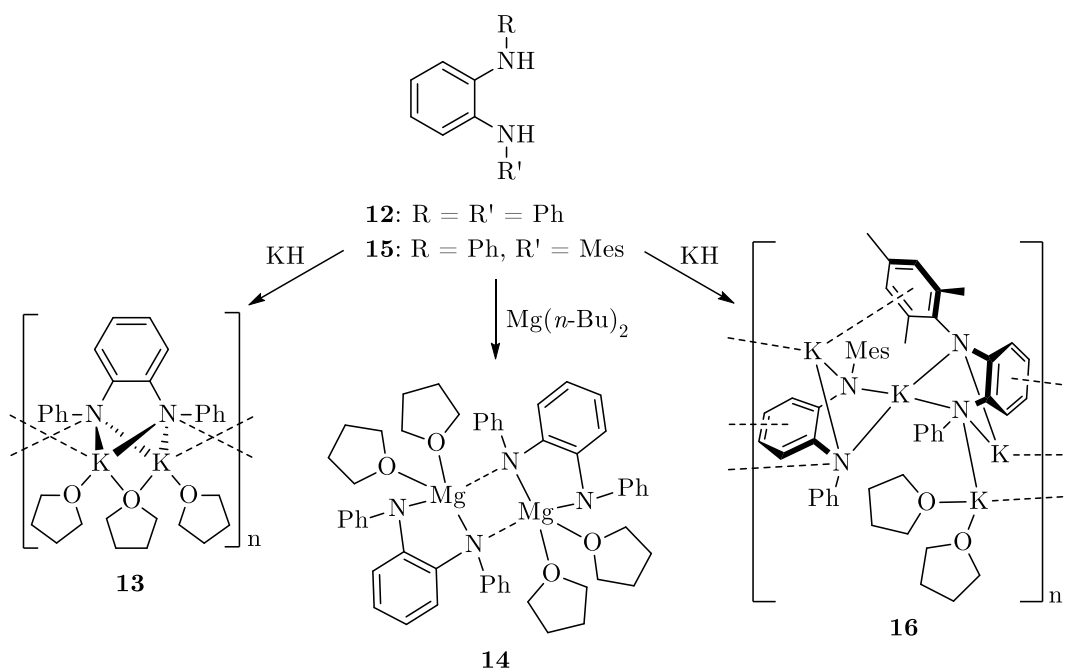


Abbildung 83: Synthese von Kalium- und Magnesium-Bisamiden auf Grundlage *N*-Aryl-substituierter 1,2-Phenylendiamine.

Ein grundlegend anderes Bild zeigt sich unter Verwendung des *N,N'*-Bis(neopentyl)-substituierten 1,2-Phenylendiamins **5**. Durch Metallierungsreaktionen mit einem Überschuss an Kaliumhydrid oder Benzylkalium in THF oder THP werden die einfach deprotonierten Kalium-Aminoamide $[(\text{thf})\text{K}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(NH-CH}_2t\text{-Bu)-2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}\}]$ (**6a**) bzw. $[(\text{thp})_2\text{K}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(NH-CH}_2t\text{-Bu)-2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}\}]$ (**6b**) erhalten. In diesen Komplexen findet bei RT in Lösung ein Austausch zwischen dem Kaliumion und dem verbleibenden NH-Proton statt, welcher durch TT-NMR-Messungen nachgewiesen werden kann. Der Grund für die, auch bei erhöhter Temperatur nicht erfolgende Substitution des zweiten Aminprotons mit Kalium wird sterischen Faktoren beigemessen: Die C_2N_2 -Bindungstasche ist durch die raumerfüllenden Neopentyl-Reste zu klein für eine Koordination zweier Kaliumionen. Gleiches kann für Natrium neben Kalium angenommen werden, denn auch die Metallierung des verbleibenden NH-Funktion in **6a** mit Natriumbasen gelingt nicht. Hingegen kann **6a** mit *n*-Butyllithium zum heterobimetallischen Bisamid $[(\text{thf})_2\text{LiK}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}_2\}]$ (**7**) umgesetzt werden. NMR-Messungen legen hierbei nahe, dass sich diese Verbindung im Gleichgewicht mit größeren Aggregaten befindet, zu deren Seite es bei tiefen Temperaturen verschoben

wird. Mit Fokus auf die Synthese von Calcium-Bisamiden wird einerseits Verbindung 6a mit Phenylcalciumiodid und andererseits Verbindung 5 mit Calcium-bis(hexamethyldisilazid) umgesetzt. Die jeweils gleichen Signalsätze im ^1H -NMR-Spektrum führen zu dem Schluss, dass im letzten Fall zunächst eine einfache Deprotonierung zum Calcium-bis(aminoamid) stattfindet. Dieses steht bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Calcium-Bisamid und dem Liganden 5.

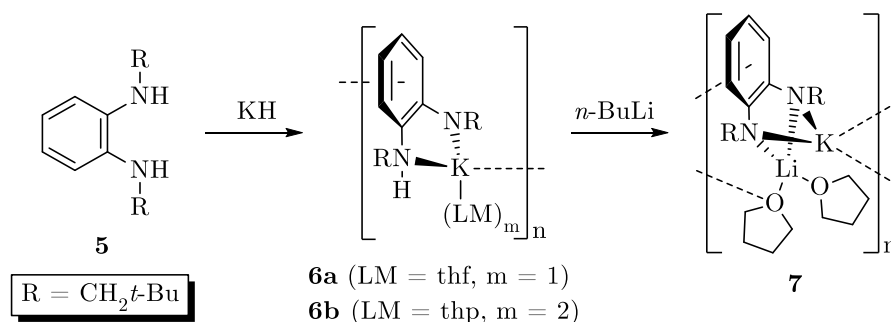
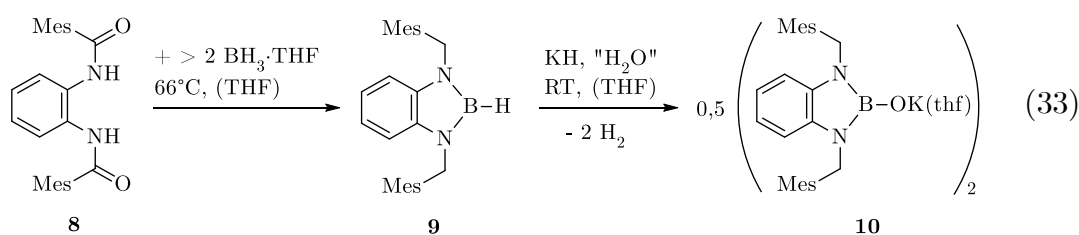


Abbildung 84: Synthese der Kalium-Aminoamide 6a und 6b sowie die darauffolgende Lithiierung zum heterobimetallischen Derivat 7.

Beim Wechsel von Neopentyl zu Mesitylmethyl als Stickstoff-gebundener Substituent an 1,2-Diaminobenzen stellt sich heraus, dass der Syntheseweg der Reduktion des Carbonsäureamid-Vorläufers mit Lithiumalanat keine nennenswerten Umsätze erzielt. Hier wird die erschwerte Bildung von Aluminaten, welche intermediär bei dieser Reduktionsmethode entstehen, durch den sterisch anspruchsvollen Mesitylmethylrest als Ursache angenommen. Hingegen kann durch $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ in siedendem THF die Carbonyl- in die Methylenfunktion überführt werden, jedoch unter Weiterreaktion zu Diaminoboran 9. Wird dieses mit Kaliumhydrid zur Reaktion gebracht, können wenige Kristalle des Kalium-Diaminoborinats 10 isoliert werden, welches vermutlich durch geringe Spuren mit Wasser entsteht.



Das *N*-Alkyl-phenylendiamin $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-}\{\text{NH}(\text{SiMe}_3)\}_2$ (11) ist aufgrund ionisch induzierter Silylmigrationen keiner Metallierung zu s-Block-Metall-Bisamiden zugänglich.

Mit 1,2-Dianilinoethan wird ein weiteres Alkyl/Aryl-Diamin untersucht, welches die Substitution beider Aminprotonen durch Kaliumionen zum Bisamid 18 zulässt. Der Ersatz der darin gebundenen THF-Liganden mit 18c6 zum Kronenetheraddukt 19 ist ebenso möglich wie eine Salzmetathese mit CaI_2 zum Calcium-Bisamid 20. Dieser asymmetrische dinukleare Komplex enthält zweifach und dreifach mit THF koordinierte Calciumionen, welche durch verbrückende Amid-Stickstoffatome in einem $(\text{CaN})_2$ -Vierring miteinander verbunden sind. Weiterhin bildet eines der Metalle eine C–H-agostische Wechselwirkung zum Ethylen-Rückgrat aus; in Lösung kann allerdings keine Inäquivalenz der Liganden nachgewiesen werden.

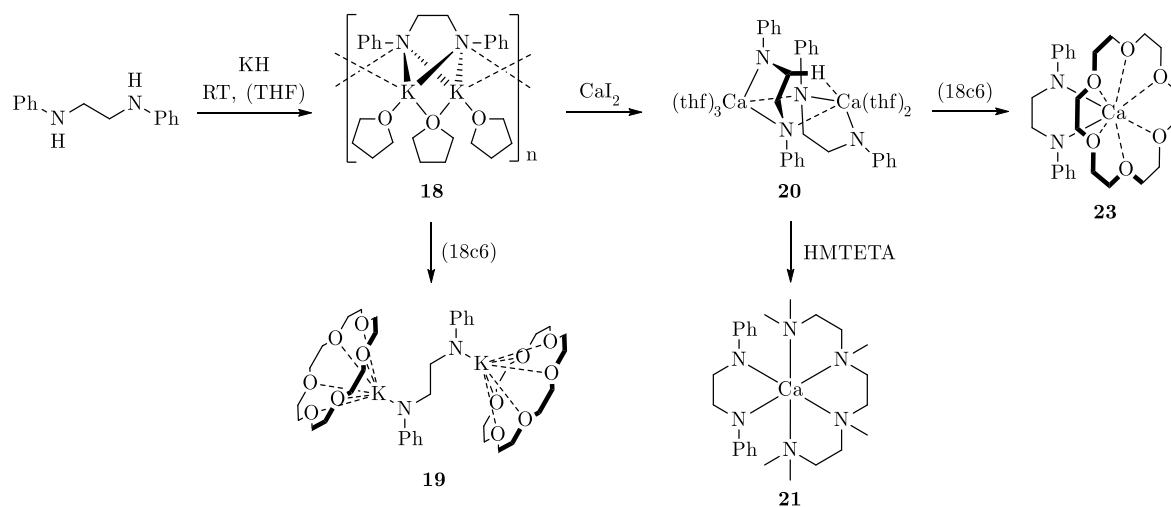


Abbildung 85: Darstellung von 1,2-Ethylendiamiden des Kaliums und des Calciums.

Auch Verbindung 20 lässt sich durch Ligandensubstitution in die mononuklearen HMTETA- und (18c6)-Addukte 21 und 23 überführen. Der Kronenetherkomplex 23 ist nach erfolgter Isolierung nahezu unlöslich in Kohlenwasserstoffen und etherischen Lösungsmitteln, wohingegen 21 in THF löslich und somit NMR-spektroskopischen Untersuchungen zugänglich ist. Diese führen zu dem Schluss, dass, aufgrund identischer chemischer Verschiebungen der Ethylenprotonen, Verbindung 20 im gelösten Zustand ein mit 21 vergleichbares symmetrisches THF-Addukt

darstellt. Wird dieses mit dem Dikaliumsalz 18 gemischt bzw. werden zwei Äquivalente 18 mit CaI_2 umgesetzt, so kommt es zur Ausbildung neuer gemischtmetallischer Spezies. NMR-Experimente belegen hierbei, dass 18 und 20 nicht ohne weiteres nebeneinander vorliegen. Zahlreiche Versuche zur Kristallisation eines potentiellen Kalium-Calciats der Zusammensetzung $\text{K}_2[\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}_2]$ schlagen jedoch fehl. Im Zuge dessen wird dennoch das durch Hydrolyse bzw. Oxidation mit Luftsauerstoff gebildete Abbauprodukt 24 erhalten, welches wesentliche Züge des erwarteten Metallates trägt: Zwei Kationen der Form $[\{(\text{thf})_3\text{K}\}\text{Ca}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}_2]^+$ sind darin über ein Oxidion als Inversionszentrum miteinander verbunden und führen zu einer Anordnung, die als „inverse $\text{Ca}_4[\text{O}]$ -Krone“ bezeichnet werden kann. Ferner sind die mit THF koordinierten Kaliumionen in der äußeren Sphäre des Komplexes über K- π -Aren-Wechselwirkungen mit den Phenylresten verknüpft. Dies führt zu der Annahme, dass sich Amido-basierte Kalium-Calciate des 1,2-Dianilinoethans in der Reaktionslösung bilden und diese folglich als Katalysator in Hydroaminierungsreaktionen eingesetzt wird.

Die Mischung jener s-Block-Metall-Bisamide 18 und 20 (mit $\text{K} : \text{Ca} = 2 : 1$, 5 mol-%) ist als einziges in der Lage, die Hydroaminierung je einer Dreifachbindung zweier Moleküle 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin mit 1,2-Dianilinoethan zu 1,4,5,8,9,12-Hexaphenyl-5,8-diazadodeca-(Z,Z)-3,9-dien-1,11-diin (Z,Z-27) zu ermöglichen (siehe Abbildung 86). Der Einsatz anderer Mediatoren wird als nicht zielführend herausgestellt. Übereinstimmend mit vorangehenden Untersuchungen^[81-82, 131-132, 134] führen die entsprechenden homometallischen Dikalium- als auch Calcium-Bisamide zu keiner Beschleunigung dieser Hydroelementierungsreaktion. Anhand von ^1H -NMR-Experimenten wird ein qualitativer Verlauf der Reaktion bei Raumtemperatur ermittelt (Abbildung 86): Zunächst kommt es zur Addition einer NH- an eine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Funktion, woraufhin vorrangig das 1:1-Addukt gebildet wird. Jenes hydroaminiert anschließend mit der verbleibenden sekundären Aminofunktionalität ein weiteres Äquivalent Diin, was schließlich auch zur Ausbildung der 2:1-Addukte 27 führt.

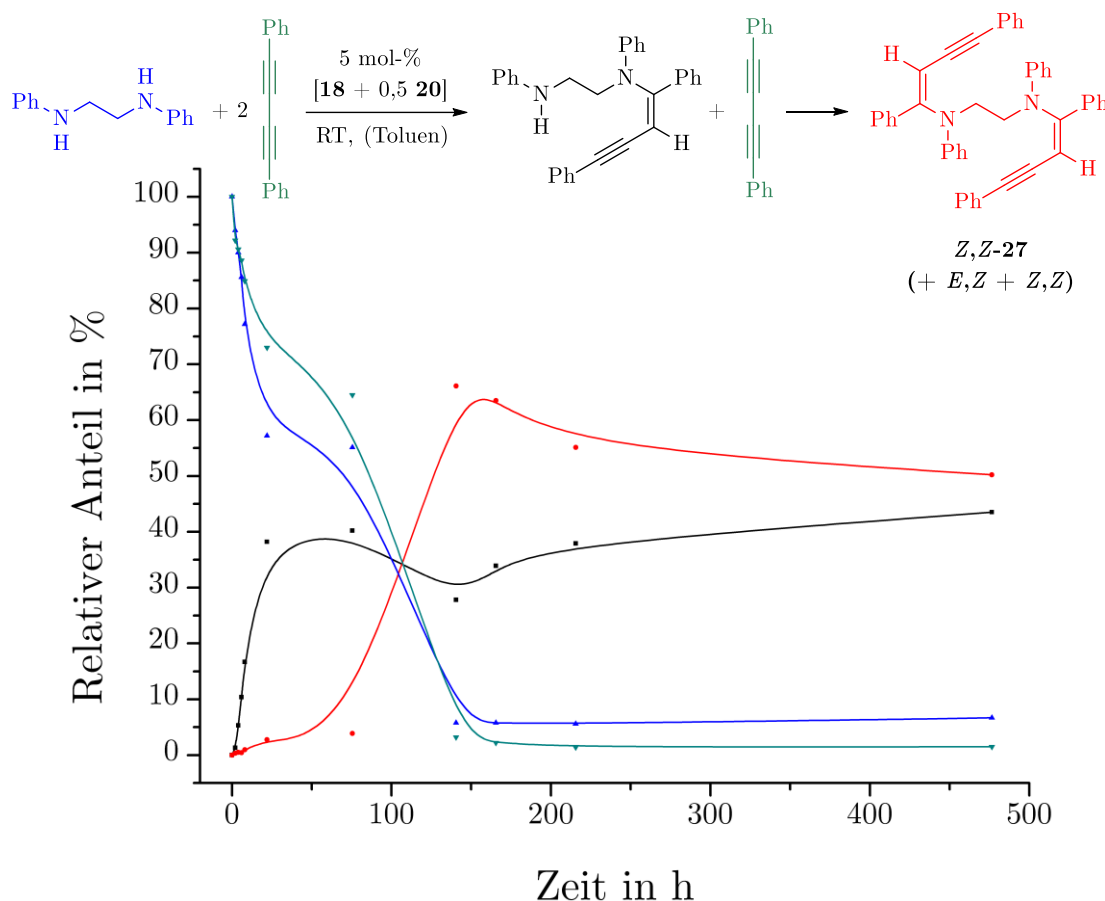


Abbildung 86: Qualitativer Reaktionsverlauf der Kalium-Calciat-vermittelten Hydroaminierung von 2 eq 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin mit 1 eq 1,2-Dianilinoethan bei Raumtemperatur. Der Farbcode der Kurven wird durch die Einfärbung der Verbindungen in obenstehender Reaktionsgleichung verdeutlicht.

Wird die Temperatur von RT auf 70 °C und somit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, so zeigt sich schon nach 2 Tagen ein Umsatz des Diins von 99 % ausschließlich zum 2:1-Addukt. Es entstehen jedoch stets alle Diastereomere (*Z,Z*, *E,Z* und *E,E*) des Produktes 27. Dementsprechend kann die betrachtete Reaktion zwar als regio- (es entstehen ausschließlich 1-Aminoalkene) und chemoselektiv betrachtet werden (eine Hydroaminierung der entstehenden Doppelbindung findet nicht statt), Stereoselektivität liegt jedoch nicht vor. Allerdings lässt sich das Isomer *Z,Z*-27 wegen seiner unerwarteten Schwerlöslichkeit in Toluol isolieren. Durch mehrmalige Extraktionen der Reaktionslösung gelingt eine Anreicherung von *E,E*-27, welches zwar strukturell charakterisiert, jedoch aufgrund steter Verunreinigungen mit dem *Z,Z*-Isomer nicht in Reinform isoliert wird.

Lagert eine Lösung von *Z,Z*-27 an Tageslicht, so findet eine Isomerisierung der Doppelbindung statt: Unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel entsteht ein Gleichgewicht zwischen *Z,Z*-(20 %), *E,Z*-(47 %) und *E,E*-Form (33 %). 1,4,5,8,9,12-Hexaphenyl-5,8-diazadodeca-(*Z,Z*)-3,9-dien-1,11-diin (*Z,Z*-27) ist jedoch vergleichsweise stabil unter Ausschluss von Tageslicht: Unter diesen Bedingungen läuft die erwähnte Umwandlung nur sehr langsam und nach Entfernung des Lichtschutzes in gleicher Weise wie oben erwähnt ab. Wird die besprochene Hydroaminierung im Dunkeln durchgeführt, stellt sich jedoch eine vergleichbare Produktverteilung ein. Dies unterstreicht, dass die Bildung der unterschiedlichen Isomere ihren Ursprung im Katalysezyklus hat, welcher auf Grundlage anerkannter mechanistischer Untersuchungen hier postuliert wird. Demnach ist die im ersten Schritt erfolgende Insertion der Dreifachbindung in das Calciumamid-Fragment verantwortlich für carbanionische Intermediate, welche *syn*- bzw. *anti*-Additionsprodukten entsprechen. Dort ist eine Ladungsverschiebung in den En-in-Einheiten möglich, welche über Kumulenyl-Spezies zu einer Isomerisierung der Doppelbindungen führen.

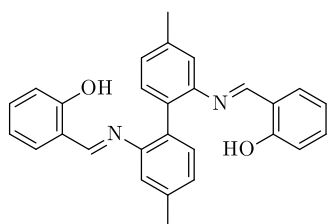
Die hier ausgeführten Untersuchungen zeigen, dass intermolekulare Hydroaminierungen von Diinen mit *N*-Aryl-substituierten 1,2-Ethylendiaminen zu bislang nicht bekannten Verbindungen durchführbar sind. Neben neuartigen Kalium-Iminomethylphenolaten sowie Li- und Mg-Bisamiden ist die Synthese und Charakterisierung von K- und Ca-Bisamiden beschrieben, welche als Alternative zu Übergangsmetallkatalysatoren diese hochatomökonomische Heterofunktionalisierung vermitteln können.

4. Experimenteller Teil

Sofern nicht anders angegeben, wurden die folgenden Umsetzungen unter Verwendung von Standard-SCHLENK-Techniken in Stickstoffatmosphäre und unter Gebrauch von absolutierten Lösungsmitteln ausgeführt. Das Absolutieren von THF, Diethylether, THP, Toluol, *n*-Pentan und *n*-Hexan erfolgte durch Destillation über Natrium/Benzophenon und gleichzeitiger Sättigung mit Stickstoff. Die Trocknung der deuterierten Lösungsmittel wurde durch Rühren über Natrium für 24 h und anschließender Destillation unter Stickstoff und vermindertem Druck durchgeführt. Alle Chemikalien wurden von *Alfa Aesar*, *Sigma Aldrich*, *Merk* oder *TCI* bezogen, während 1,2-Bis(pivaloylamino)benzen^[149] und *N,N'*-Diphenyl-1,2-diaminobenzen (12)^[161] nach Literaturvorschriften hergestellt wurden. Die Synthese von *N*-Phenyl-*N'*-mesityl-1,2-diaminobenzen (15) wurde von Dominique GAMPE (AK BECKERT, IOMC Jena) durchgeführt und ist aufgrund der bislang nicht erfolgten Veröffentlichung hier aufgeführt. Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert. Die Aufnahme der ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren erfolgten an *Bruker Advance* AC200, AC400 und AC600 Spektrometern. Die Aufzeichnung der IR-Schwingungsspektren erfolgte an einem EQUINOX 55-IR-Spektrometer (*Bruker Optics*) mit Transmissions-, ATR- (Golden-Gate ATR Einheit) und Diffuser-Reflexions-Einheit, wobei die Feststoffe und Flüssigkeiten als reine Verbindungen vermessen wurden. Die EPR-Messungen wurden an einem X-Band EPR-Spektrometer mit Temperierung bis 4 K der Firma *Bruker* vorgenommen. Bei der Röntgenkristallstrukturanalyse wurden die Intensitätsdaten der Verbindungen auf einem Nonius-Kappa-CCD Diffraktometer mit Graphit-Monochromator mit Mo-K_α-Strahlung bestimmt. *Lorentz*- und Polarisationsseffekte wurden korrigiert, die Korrektur der Absorptionseffekte wurde auf einer semiempirischen Basis vorgenommen.^[179] Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS)^[180] aufgeklärt und nach dem *full-matrix-least-squares*-Verfahren gegen F_o² (SHELXL-9739)^[180] verfeinert.

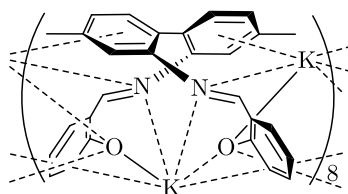
4.1 Synthese der Iminomethylphenolate

4.1.1 NMR-Spektroskopische Daten zu 2,2'-Bis(salicylidenamino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (1).



^1H -NMR (400,13 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ [ppm] 12,64 (s, 2H, OH), 8,42 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 7,31 – 7,27 (m, 4H, Ar), 7,20 (m, 2H, Ar), 7,04 (m, 4H, Ar), 6,87 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8,2$ Hz, 2H, Ar), 6,78 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7,6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1,0$ Hz, 2H, Ar), 2,48 (s, 6H, Me). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ [ppm] 162,4 ($\text{C}=\text{N}$), 160,8 (CO), 147,2, 138,9, 132,7, 132,1, 131,9, 127,7, 119,4, 118,7, 116,9, 21,3 (CH_3).

4.1.2 Synthese von Dikalium-2,2'-bis(2-oxidobenzylidenamino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (2).

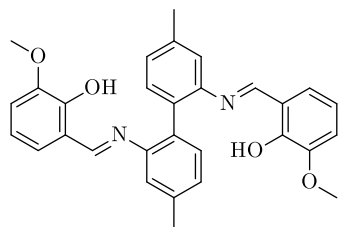


Eine Lösung von 2,2'-Bis(salicylidenamino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (1, 0,25 g, 0,59 mmol) in 7,5 mL THF wird bei RT tropfenweise zu einer Suspension von Kaliumhydrid (0,15 g, 3,69 mmol) in 7,5 mL THF gegeben. Dies führt zu einer lebhaften Gasentwicklung und einer Farbänderung von gelb zu orange. Nach dem Rühren über Nacht wird die Suspension filtriert, der abgetrennte gelbe Feststoff mit 2 x 3 mL THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die sich anschließende Extraktion zur Abtrennung des überschüssigen Kaliumhydrids mit 2 x 5 mL Toluol bei RT führt zur kurzzeitigen Lösung der Substanz. Im klaren gelben Extrakt entsteht nach wenigen Minuten erneut eine Trübung, welche jedoch durch Sieden am Rückfluss für 30 min gelöst werden kann. Wird die resultierende Lösung sehr langsam abgekühlt, führt dies über Nacht zur Kristallisation farbloser Kristalle von 2, welche dekatiert, mit 2 x 3 mL Toluol und 3 mL *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Aufgrund der sehr

geringen Löslichkeit des Produktes in THF, Benzen oder Toluol können keine verwertbaren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten erhalten werden. Ausbeute: 0,142 g, 0,26 mmol, 44 %.

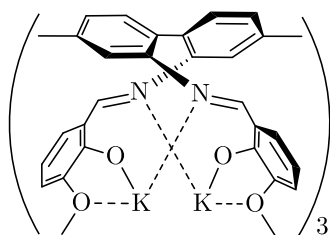
Elementaranalyse ($\text{C}_{31,5}\text{H}_{26}\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2$ / 2 · 0,5 Toluol, %): ber.: C 69,72, H 4,79, N 5,16; gef.: C 68,74, H 4,90, N 4,98. ^1H -NMR (400,13 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol, 297 K): δ [ppm] 7,65 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 7,06 – 6,91 (m, Toluol und $[\text{D}_7]$ Toluol), 6,59 (m, 2H, Ar), 6,57 – 6,43 (m, 8H, Ar), 5,85 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8,0$ Hz, 2H, Ar), 5,36 (s, 2H, Ar), 2,06 (s, 3H, Toluol), 1,95 (s, 6H, Me). IR (cm^{-1}): 3042 (vw), 2914 (vw), 2857 (vw), 1601 (s), 1584 (s), 1560 (w), 1512 (m), 1438 (vs), 1396 (m), 1357 (m), 1178 (m), 1144 (s), 1122 (m), 1112 (m), 1030 (w), 1005 (w), 981 (w), 933 (m), 912 (w), 885 (w), 849 (w), 812 (m), 758 (m), 738 (s), 694 (w), 676 (w), 649 (w), 562 (w), 548 (w), 498 (m), 464 (m).

4.1.3 NMR-Spektroskopische Daten zu 2,2'-Bis(3-methoxysalicyliden-amino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (3).



^1H -NMR (400,13 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ [ppm] 12,84 (s, 2H, OH), 8,38 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 7,28 (m, 2H, Ar), 7,16 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,7$ Hz, 2H, Ar), 6,95 (s, 2H, Ar), 6,89 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8,0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1,5$ Hz, 2H, Ar), 6,72 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,9$ Hz, 2H, Ar), 6,63 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7,9$, $^4J_{\text{H,H}} = 1,6$ Hz, 2H, Ar), 3,88 (s, 6H, OCH_3), 2,44 (s, 6H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ [ppm] 162,9 ($\text{C}=\text{N}$), 150,9 (CO), 148,0, 147,3, 138,9, 131,5, 130,8, 127,7, 123,7, 119,4, 119,2, 118,2, 114,3, 56,1 (OCH_3), 21,4 (CH_3).

4.1.4 Synthese von Dikalium-2,2'-bis(2-oxido-3-methoxybenzylidenamino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (4).



Eine Lösung von 2,2'-Bis(3-methoxysalicylidenamino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (3, 0,05 g, 0,12 mmol) in 6 mL THF wird bei RT tropfenweise zu einer Suspension von Kaliumhydrid (0,07 g, 1,62 mmol) in 6 mL THF gegeben.

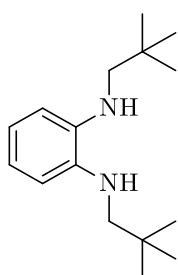
Dies führt zu einer lebhaften Gasentwicklung und einer Farbänderung von gelb zu rot. Die Suspension wird über Nacht gerührt, das überschüssige Kaliumhydrid durch Filtration entfernt und das Filtrat auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt. Zur Absenkung der Polarität wird mit 1 mL *n*-Hexan überschichtet und die resultierende Lösung für 3 Wochen bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Die so erhaltenen farblosen Kristalle werden dekantiert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,036 g, 0,05 mmol 4 · 1,5 THF, 45 %.

^1H -NMR (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ [ppm] 8,32 (s, 2H, CH=N), 7,49 (s, 2H, CH=N), 7,48 (s, 2H, CH=N), 7,28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,7\text{ Hz}$, 2H, Ar), 7,14 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4,5\text{ Hz}$, 2H, Ar), 7,12 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4,6\text{ Hz}$, 2H, Ar), 7,01 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8,1\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1,7\text{ Hz}$, 2H, Ar), 6,89 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7,6\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1,2\text{ Hz}$, 2H, Ar), 6,78 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7,6\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1,2\text{ Hz}$, 2H, Ar), 6,65 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7,6\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1,2\text{ Hz}$, 2H, Ar), 6,56 (m, 2H, Ar), 6,47 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7,5\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1,6\text{ Hz}$, 2H, Ar), 6,43 – 6,40 (m, 4H, Ar), 6,30 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8,0\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1,5\text{ Hz}$, 2H, Ar), 6,23 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8,1\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1,5\text{ Hz}$, 2H, Ar), 6,20 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7,6\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1,6\text{ Hz}$, 2H, Ar), 6,03 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,7\text{ Hz}$, 2H, Ar), 5,98 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,7\text{ Hz}$, 2H, Ar), 5,83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,7\text{ Hz}$, 2H), 5,60 (s, 2H, Ar), 3,62 (m, 12H, THF), 3,41 (s, 6H, OMe), 2,85 (s, 6H, OMe), 2,83 (s, 6H, OMe), 2,33 (s, 6H, Me), 2,21 (s, 6H, Me), 1,77 (m, 10H, THF), 1,37 (s, 6H, Me). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ [ppm] 169,4, 168,4, 165,2, 164,3, 163,9, 163,3, 157,3, 154,1, 154,0, 153,9, 153,6, 153,1, 138,9, 137,1, 133,6, 132,8, 130,4, 130,2, 129,8, 129,3, 129,0, 125,8, 124,7, 124,6, 124,4, 124,1, 123,6, 123,4, 123,3, 123,0, 122,9, 111,9, 111,6, 110,9, 109,7, 107,9, 107,9, 54,8, 54,6, 54,4, 21,4 (br). IR (cm^{-1}): 2956 (w), 2829

(w), 1595 (s), 1530 (w), 1468 (s), 1441 (vs), 1411 (m), 1380 (w), 1330 (w), 1258 (m), 1199 (vs), 1163 (m), 1070 (s), 963 (s), 871 (w), 845 (m), 805 (vs), 732 (s), 718 (s), 651 (w), 612 (w), 578 (w), 535 (m), 500 (m), 461 (m).

4.2 Synthese der s-Block-Metall-Amide

4.2.1 Synthese von *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,2-diaminobenzen (5):

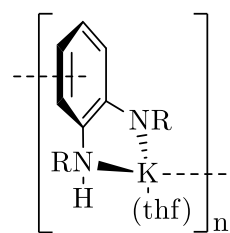


Festes 1,2-Bis(pivaloylamino)benzen (5,46 g, 19,76 mmol) wird in kleinen Portionen zu einer bei 0 °C gerührten Suspension von Lithiumalanat (3,77 g, 99,34 mmol) in 80 mL THF gegeben. Anschließend wird das Gemisch auf RT erwärmt und für 12 h zum Sieden erhitzt. Es schließt sich die vorsichtige Zugabe eines Gemisches

von 10 mL H₂O in 50 mL THF bei 0 °C an. Nach Beendigung der heftigen Reaktion werden 50 mL THF zur besseren Rührbarkeit und 30 mL H₂O hinzugegeben. Die farblose Suspension wird filtriert, das Filtrat mit NaCl_(aq) gewaschen, extrahiert und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels bleibt eine leicht gelbliche, feste Masse zurück, aus der durch mehrmaliger Kristallisation aus *n*-Pentan 5 als farblose Kristalle erhalten wird. Ausbeute: 3,27 g, 13,16 mmol, 67 %.

¹H-NMR (400,13 MHz, [D₈]THF, 297 K): δ [ppm] 6,63 (m, 4H, Ar-*H*), 2,84 (d, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 4H, CH₂), 1,04 (s, 18H, CH₃). (400,13 MHz, CDCl₃, 297 K): δ [ppm] 6,78 (m, 4H, Ar-*H*), 2,87 (s, 4H, CH₂), 1,06 (s, 18H, CH₃). (400,13 MHz, C₆D₆, 297 K): δ [ppm] 7,00 (m, 2H, Ar-*H*), 6,74 (m, 2H, Ar-*H*), 3,27 (s, 4H, NH), 2,68 (s, 2H, CH₂), 0,90 (s, 18H, CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (100,62 MHz, [D₈]THF, 297 K): δ [ppm] 139,8 (*i*-C), 119,9 (Ar-*C*), 113,4 (Ar-*C*), 57,6 (CH₂), 32,6 (CCH₃), 28,3 (CH₃).

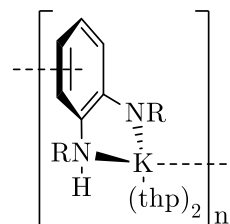
4.2.2 Synthese von $[(\text{thf})\text{K}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(NH-CH}_2t\text{-Bu)-2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}\}]$ (6a):



Eine Lösung von *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,2-diaminobenzen (5) (0,33 g, 1,31 mmol) in 12 mL THF wird tropfenweise bei RT zu einer gerührten Suspension von Kaliumhydrid (0,18 g, 4,49 mmol) in 12 mL THF gegeben. Unter mäßiger Gasentwicklung verfärbt sich die Reaktionsmischung von farblos zu gelb und wird 24 h bei RT gerührt. Das durch Filtration des überschüssigen Kaliumhydrids erhaltene Filtrat wird bis zur Trockne eingengt und bei RT in 4,5 mL THF gelöst. Die Lagerung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ für zwei Tage resultiert in der Kristallisation farbloser Nadeln von 6a, welche durch Dekantieren, Waschen mit wenig kaltem THF und Trocknung im Vakuum gereinigt werden. Ausbeute: 0,29 g, 0,80 mmol, 61 %.

Smp.: $122\text{ }^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K): δ [ppm] 6,13 (s, br, 4H, Ar-*H*), 3,62 (m, 4H, thf), 2,76 (s, 4H, CH_2), 1,78 (m, 4H, thf), 1,02 (s, 18H, CH_3). (Das Signal der verbleibenden *NH*-Funktion wurde bei dieser Temperatur nicht beobachtet.) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K): δ [ppm] 143,7 (*i*-C), 113,6 (Ar-*C*), 106,4 (Ar-*C*), 67,3 (thf), 60,6 (CH_2), 32,6 (CCH_3), 28,7 (CH_3), 25,2 (thf). IR (cm^{-1}): 3309 (vw, NH), 2951 (m), 2900 (w), 2864 (m), 2741 (w), 1599 (m), 1579 (m), 1475 (m), 1253 (m), 734 (s), 720 (s).

4.2.3 Synthese von $[(\text{thp})_2\text{K}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(NH-CH}_2t\text{-Bu)-2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}\}]$ (6b):

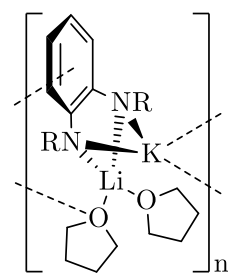


Zu einer Suspension von Kaliumhydrid (0,15 g, 3,61 mmol) in 7,5 mL THP wird unter Rühren bei RT tropfenweise eine Lösung von *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,2-diaminobenzen (0,13 g, 0,53 mmol) in 7,5 mL THP gegeben. Nachdem das Gemisch für 24 h bei RT gerührt und filtriert wurde, erfolgt eine Reduktion des Volumens auf ca. 5 mL, welche eine Trübung und eine erneute Filtration nach sich zieht. Die Kristallisation

farbloser Plättchen von 6b geschieht nach Lagerung des Filtrats bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 2 Monate. Ausbeute: 0,07 g, 0,15 mmol, 30 %.

Smp.: $106 - 108\text{ }^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 296 K): δ [ppm] 6,14 (s, br, 4H, Ar-*H*), 3,54 (m, 3H, thp), 2,76 (s, 4H, CH_2), 1,61 (m, 1,5H, thp), 1,51 (m, 3H, thp), 1,02 (s, 18H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150,91 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K): δ [ppm] 137,3 (br, *i*-C), 116,5 (br, Ar-C), 110,0 (br, Ar-C), 66,2 (thp), 55,1 (br, CH_2), 29,6 (CCH_3), 25,4 (CH_3), 24,8 (thp), 21,7 (thp). IR (cm^{-1}): 3309 (vw), 2949 (m), 2864 (w), 2820 (vw), 1599 (w), 1515 (w), 1472 (m), 1451 (w), 1437 (w), 1394 (w), 1364 (w), 1251 (m), 1194 (w), 1129 (w), 1022 (m), 839 (w), 768 (m), 734 (s), 661 (m), 448 (m).

4.2.4 Synthese von $[(\text{thf})_2\text{LiK}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}_2\}]$ (7):



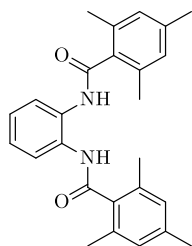
Eine Lösung des *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,2-diaminobenzemonokaliumamids 6a (1,31 mmol in 24 mL THF) wird unter Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise mit *n*-BuLi (1,48 M in Hexan, 1 mL, 1,48 mmol) versetzt. Die resultierende, orange gefärbte Lösung wird auf RT erwärmt, für 24 h gerührt und anschließend

durch Filtration von einer schwachen Trübung befreit. Das Einengen des grün gefärbten Filtrats auf wenige Milliliter und die Lagerung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ für zwei Tage führt zur Bildung farbloser Kristalle von 7, welche dekantiert, mit wenig kaltem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 0,24 g, 0,54 mmol, 41 %.

Smp.: $198 - 201\text{ }^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (600,15 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K): δ [ppm] 5,99 (s, br, 2H, Ar-*H*), 5,92 (s, br, 2H, Ar-*H*), 3,62 (m, 3H, thf), 2,73 (s, 4H, CH_2), 1,78 (m, 3H, thf), 1,02 (s, 18H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150,91 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K): δ [ppm] 145,1 (Ar-C), 112,1 (Ar-C), 104,5 (Ar-C), 67,6 (thf), 62,0 (CH_2), 33,0 (CCH_3), 29,2 (CH_3), 25,5 (thf). IR (cm^{-1}): 3309 (vw), 2951 (m), 2899 (w), 2864 (w), 2741 (vw), 1599 (w), 1513 (w), 1475 (m), 1393 (w), 1364 (m), 1333 (w), 1314 (w), 1291 (w),

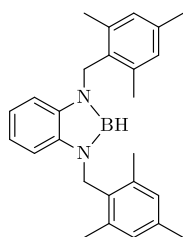
1252 (s), 1196 (w), 1128 (w), 1115 (w), 1050 (m), 1022 (s), 913 (w), 791 (m), 735 (s), 720 (s), 663 (m), 588 (m), 558 (m), 480 (s), 449 (s).

4.2.5 Synthese von *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-diaminobenzen (8):



Eine Lösung von 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (12,65 g, 69,26 mmol) in 50 mL THF wird tropfenweise zu einer Lösung von 1,2-Diaminobenzen (3,72 g, 34,39 mmol) und Triethylamin (7,62 g, 75,33 mmol) in 170 mL THF gegeben. Nach 24 h Rühren unter Rückfluss wird eine farblose Suspension erhalten, welche nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert wird. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in heißem Ethanol / Aceton (12 : 1) gelöst, woraufhin sich das Produkt nach Abkühlung auf RT als mikrokristallines Pulver abscheidet. Ausbeute: 10,09 g, 25,19 mmol, 73 %.

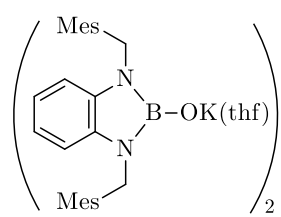
Smp.: 224 °C. Elementaranalyse ($C_{26}H_{28}N_2O_2$, %): ber.: C 77,97, H 7,05, N 6,99. gef.: C 78,25, H 7,08, N 7,10. ESI-MS (m/z , %): 423,0 (100, $[M+Na]^+$). 1H -NMR (400,13 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] 8,38 (s, 2H, *NH*), 7,62 (m, 2H, *Ar-H*), 7,26 (m, 2H, *Ar-H*), 6,80 (s, 4H, *m-H*), 2,26 (s, 6H, *p-CH_3*), 2,22 (s, 12H, *o-CH_3*). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100,61 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] 170,0 (*C=O*), 139,1 (*p-CCH_3*), 134,2 (*o-CCH_3*), 134,2 (*i-C* / Mes), 130,3 (*i-C* / Ar), 128,5 (*m-CH*), 126,6 (*Ar-C*), 124,9 (*Ar-C*), 21,2 (*p-CH_3*), 19,2 (*o-CH_3*). IR (cm^{-1}): 3300 (w), 3258 (w), 2915 (w), 1679 (m), 1502 (s), 1447 (s), 1318 (m), 1288 (s), 903 (m), 891 (m), 744 (vs), 719 (s), 598 (s).

4.2.6 Synthese von 1,2-Phenylen-*N,N'*-bis(2,4,6-trimethylbenzyl)-diaminoboran (9)

Eine Lösung von *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-diaminobenzen (8) (1,04 g, 2,59 mmol) in 10 mL THF wird bei RT mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (15 mL einer 1 M Lösung in THF, 15 mmol) versetzt, was zu einer Gasentwicklung und einer schwach gelben Farbe führt. Nach Rühren

unter Rückfluss für 14 h wird die farblose Suspension bei 0 °C an Luft mit 10 mL Wasser und 25 mL Diethylether versetzt. Der farblose Niederschlag wird durch Filtration entfernt, die organische Phase separiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels bleibt ein orangefarbenes Öl zurück, welches sich nach Stehen bei RT teilweise verfestigt. Der so entstandene farblose Feststoff wird abgetrennt und durch Kristallisation in 30 mL *n*-Pentan gereinigt, woraufhin die überstehende Lösung mittels Konzentrations-erhöhung und Kühlen auf 5 °C weiteres, kristallines Produkt 9 liefert. Ausbeute: 0,09 g, 0,24 mmol, 9 %.

Smp.: 171 °C. Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{B}$, %): ber.: C 81,67, H 8,17, N 7,33. gef.: C 81,21, H 8,21, N 7,17. EI-MS (m/z , %): 382 (100, M^+). ^1H -NMR (400,13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ [ppm] 7,21-7,13 (m, 4H, Ar-*H*), 6,59 (s, 4H, *m*-*H*), 4,56 (s, 5H, $\text{CH}_2 + \text{BH}$), 2,06 (s, 12H, *o*- CH_3), 1,97 (s, 6H, *p*- CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ [ppm] 138,9 (*p*- CCH_3), 137,3 (*o*- CCH_3), 136,8 (*i*-C / Mes), 131,6 (*i*-C / Ar), 129,4 (*m*-CH), 119,6 (Ar-C), 109,1 (Ar-C), 42,8 (CH_2), 20,9 (*p*- CH_3), 19,5 (*o*- CH_3). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (192,55 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ [ppm] 24,83 (s). IR (cm^{-1}): 3034 (vw), 2940 (w), 2903 (w), 2869 (w), 2612 (w, B-H), 1737 (vw), 1689 (vw), 1611 (w), 1601 (m), 1572 (w), 1472 (m), 1441 (m), 1403 (s), 1394 (s), 1340 (s), 1295 (s), 1279 (m), 1261 (m), 1226 (m), 1182 (s), 1043 (m), 1020 (m), 988 (w), 904 (w), 855 (s), 838 (m), 810 (m), 792 (m), 734 (vs), 716 (m), 615 (m), 549 (m), 489 (w), 412 (m).

4.2.7 Synthese von $[(\text{thf})\text{KOB}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-CH}_2\text{Mes)}_2\}]_2$ (10):1,2-Phenylene-*N,N'*-bis(2,4,6-trimethylbenzyl)-diaminoboran (9)

(0,03 g, 0,08 mmol), wird in 6 mL THF gelöst und zu einer bei

RT gerührten Suspension von Kaliumhydrid (0,06 g, 1,5 mmol)

in 6 mL THF getropft. Die schwach gelb gefärbte Suspension

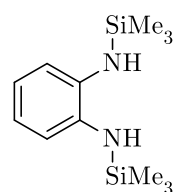
wird für 24 h bei RT und für 4 h bei 50 °C gerührt und anschließend filtriert. Nach

Einengen der Lösung auf $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens führt die Lagerung bei RT

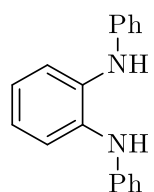
für 4 Tage zur Bildung von 10 als farblose Kristalle. Ausbeute: 0,013 g, 0,013 mmol,

33 %.

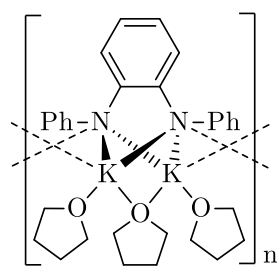
$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K): δ [ppm] 6,71 (s, 4H, Ar-*H* / Mes), 6,21 (m, 2H, Ar-*H*), 6,11 (m, 2H, Ar-*H*), 4,66 (s, 4H, CH_2), 3,62 (m, 3H, thf), 2,32 (s, 12H, *o*- CH_3 / Mes), 2,17 (s, 6H, *p*- CH_3 / Mes), 1,77 (m, 3H, thf). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K): δ [ppm] 137,2, 136,9, 134,7, 128,7, 128,5, 117,7, 109,8, 41,0 (CH_2), 20,0 (*o*- CH_3 / Mes), 18,4 (*p*- CH_3 / Mes). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (192,55 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K): δ [ppm] -1,72 (s, br).

4.2.8 NMR-Spektroskopische Daten zu *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,2-diaminobenzen (11):

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ [ppm] 6,95 – 6,91 (m, 2H, Ar-*H*), 6,87 – 6,83 (m, 2H, Ar-*H*), 3,01 (s, 2H, NH), 0,15 (s, 18H, $\text{Si}\{\text{CH}_3\}_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ [ppm] 138,1 (*i*-C), 121,1 (Ar-C), 120,6 (Ar-C), 0,3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

4.2.9 NMR-Spektroskopische Daten zu *N,N'*-Diphenyl-1,2-diaminobenzen (12):

^1H -NMR (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 296 K): δ [ppm] 7,26 (m, 2H, Ar-*H*), 7,13 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,9$ Hz, 4H, *m*-H), 6,93 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,9$ Hz, 4H, *o*-H), 6,87 (m, 2H, Ar-*H*), 6,74 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,3$ Hz, 2H, *p*-H), 6,63 (s, 2H, NH). (400,13 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ [ppm] 7,33 (m, 2H, Ar-*H*), 7,28 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,8$ Hz, 4H, *m*-H), 7,01 (m, 2H, Ar-*H*), 6,97 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,8$ Hz, 4H, *o*-H), 6,93 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,4$ Hz, 2H, *p*-H), 5,65 (s, 2H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150,92 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K): δ [ppm] 146,0 (*i*-C / Ph), 136,4 (*i*-C / Ar), 129,9 (*m*-C), 123,1 (Ar-C), 120,9 (*o*-C), 120,4 (Ar-C), 117,7 (*p*-C). (100,62 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ [ppm] 144,1 (*i*-C / Ph), 135,1 (*i*-C / Ar), 129,5 (*m*-C), 123,2 (Ar-C), 120,8 (*o*-C), 120,4 (Ar-C), 117,4 (*p*-C).

4.2.10 Synthese von $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (13):

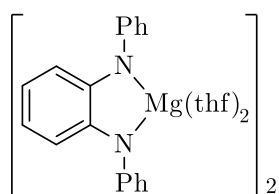
Zu einer Suspension von Kaliumhydrid (0,12 g, 3,07 mmol) in 8 mL THF wird bei RT unter Rühren eine Lösung von *N,N'*-Diphenyl-1,2-diaminobenzen (12) (0,12 g, 0,48 mmol) in 8 mL THF getropft. Die sich schnell über gelb zu braun färbende Suspension wird 24 h bis zur abgeschlossenen

Gasentwicklung bei RT gerührt und anschließend filtriert. Nach Einengen der Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens wird diese für 24 h bei -20°C gelagert, was zur Ausbildung farbloser Nadeln von 13 führt. Diese werden dekantiert, mit wenig kaltem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,13 g, 0,26 mmol, 51 %.

Smp.: 169°C (Zersetzung). Aufgrund der Anwesenheit paramagnetischer Spezies konnten keine aussagekräftigen ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten erhalten werden. IR (cm^{-1}): 3499 (vw), 3381 (vw), 3041 (w), 2968 (w), 2865 (w), 1584 (m), 1551 (w),

1461 (s), 1414 (m), 1301 (w), 1246 (m), 1198 (m), 1165 (m), 1102 (w), 1049 (m), 979 (m), 879 (m), 739 (s), 693 (s), 655 (m), 509 (m), 482 (m).

4.2.11 Synthese von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]_2$ (14):

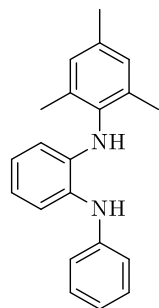


Zu einer Lösung von *N,N'*-Diphenyl-1,2-diaminobenzen (12) (0,11 g, 0,40 mmol) in 10 mL THF wird bei RT eine Lösung von $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ in Hexan (1 M, 0,8 mL, 0,80 mmol) getropft.

Die Lösung, welche sich von farblos über grün zu gelb verfärbt, wird für 24 h bei RT und für 3 h bei 50 °C gerührt. Es folgt eine Reduktion des Volumens auf ca. 3 mL und die Übersichtung der Lösung mit 2 mL *n*-Hexan. Die Lagerung dieses Gemisches bei -20 °C erzielt nach 12 Tagen die Bildung farbloser Kristalle von 14, welche dekantiert, mit 2 x 2 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0,08 g, 0,09 mmol, 47 %.

Aufgrund der Anwesenheit paramagnetischer Spezies konnten keine aussagekräftigen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten erhalten werden. ^1H -NMR (300,19 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K): δ [ppm] 7,00 (m, br, 6H, Ar-*H*), 6,78 (m, br, 2H, Ar-*H*), 6,62 (s, br, 2H, Ar-*H*), 6,53 (s, br, 2H, Ar-*H*), 6,41 (s, br, 2H, Ar-*H*).

4.2.12 Synthese von *N*-Phenyl-*N'*-mesityl-1,2-diaminobenzen (15):



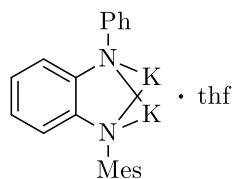
N-Phenyl-1,2-diaminobenzen (2,00 g, 10,86 mmol), 2-Brommesitylen (2,16 g, 10,85 mmol), Kalium-*t*-butanolat (1,34 g, 11,94 mmol), $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (0,31 g, 0,54 mmol, 5 mol-%) und SPhos (0,45 g, 1,09 mmol, 10 mol-%) werden in 30 mL Toluol gelöst und unter Rühren für 5 h zum Sieden und über Nacht auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird die

Reaktionsmischung mit gesättigter NH_4Cl -Lösung versetzt und mit 3 x 10 mL Wasser gewaschen. Es folgt die Trocknung der organischen Phase über Na_2SO_4 und nach Filtration die destillative Entfernung des Lösungsmittels. Die säulen-

chromatographische Aufreinigung des Rückstandes erfolgt in Toluol über SiO_2 ($R_f = 0,7$), woraufhin ein grünlich-brauner, mikrokristalliner Feststoff von 15 erhalten wird. Ausbeute: 2,9 g, 9,59 mmol, 88%.

Elementaranalyse ($\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2$, %): ber.: C 83,40, H 7,33, N 9,26. gef.: C 82,94, H 7,31, N 9,32. ^1H -NMR (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ [ppm] 7,10 (m, 3H, *m*-H + Ar-H), 6,89 (s, 2H, CH / Mes), 6,82 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,7$ Hz, 1H, Ar-H), 6,77 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8,0$ Hz, 2H, *o*-H), 6,67 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,3$ Hz, 1H, *p*-H), 6,60 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,5$ Hz, 1H, Ar-H), 6,55 (s, 1H, NH), 6,11 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8,0$ Hz, 1H, Ar-H), 5,96 (s, 1H, NH), 2,25 (s, 3H, *p*-CH₃ / Mes), 2,10 (s, 6H, *o*-CH₃ / Mes). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ [ppm] 148,0 (*i*-C / Ph), 143,7 (*i*-C / Ar), 137,4 (*i*-C / Mes), 136,8 (*o*-CCH₃ / Mes), 135,8 (*p*-CCH₃ / Mes), 130,0 (CH / Mes), 129,8 (*m*-CH), 129,7 (*i*-C (Ar)), 126,3 (Ar-C), 126,1 (Ar-C), 119,2 (*p*-CH), 118,3 (Ar-C), 116,1 (*o*-CH), 112,6 (Ar-C), 21,2 (*p*-CH₃ / Mes), 18,5 (*o*-CH₃ / Mes). IR (cm⁻¹): 3383 (m), 3049 (m), 2975 (m), 2912 (m), 2851 (m), 1597 (m), 1500 (s), 1488 (m), 1455 (m), 1409 (m), 1305 (m), 1282 (s), 1220 (w), 1178 (m), 1150 (w), 1104 (w), 1075 (w), 1030 (w), 996 (w), 863 (m), 742 (vs), 688 (s), 638 (m), 615 (m), 526 (m).

4.2.13 Synthese von $[(\text{thf})\text{K}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(N-Ph)-2-(N'-Mes)}\}]$ (16):

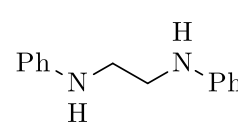


Zu einer Suspension von Kaliumhydrid (0,37 g, 9,22 mmol) in 15 mL THF wird unter Rühren bei RT eine Lösung von *N*-Phenyl-*N'*-mesityl-1,2-diaminobenzene (15) (0,31 g, 1,02 mmol) getropft, woraufhin sich die farblose Suspension zu Gelb verfärbt und eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach 24 h Rühren bei RT wird überschüssiges Kaliumhydrid durch Filtration entfernt, das Filtrat auf 1/3 des ursprünglichen Volumens eingeeengt, mit 4 mL *n*-Hexan überschichtet und bei RT gelagert. Nach X Tagen bilden sich gelbliche Kristalle des Produktes 16, welche durch Dekantieren und Waschen mit

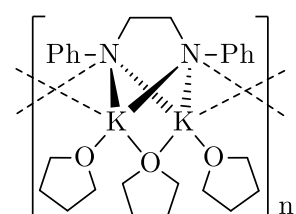
3 x 3 mL *n*-Hexan gereinigt und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0,26 g, 0,56 mmol, 55 %.

Elementaranalyse ($C_{25}H_{28}N_2OK_2$, %): ber.: C 66,62, H 6,26, N 6,22. gef.: C 60,82, H 6,21, N 6,04. 1H -NMR (400,13 MHz, $[D_8]THF$, 297 K): δ [ppm] 7,27 – 5,56 (m, 14H, Ar-*H*), 2,00 (m, 9H, CH_3 / Mes). 1H -NMR (400,13 MHz, $[D_8]THF$, 223 K): δ [ppm] 7,27 – 5,56 (m, 11H, Ar-*H*), 2,06 (m, 9H, CH_3 / Mes). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100,62 MHz, $[D_8]THF$, 297 K): δ [ppm] 130,0 (br, Ar-*C*), 116,2 (br, Ar-*C*), 20,9 (br, CH_3 / Mes). IR (cm^{-1}): 3499 (vw), 3380 (vw), 2915 (w), 2859 (w), 1581 (m), 1549 (w), 1536 (w), 1462 (s), 1414 (s), 1300 (vs), 1284 (vs), 1254 (s), 1203 (s), 1166 (s), 1148 (s), 1095 (m), 1041 (m), 977 (m), 887 (m), 853 (m), 792 (m), 735 (vs), 696 (vs), 663 (m), 582 (m), 566 (m), 509 (m), 476 (m).

4.2.14 Spektroskopische Daten zu 1,2-Dianilinoethan (17):

 1H -NMR (400,13 MHz, $[D_8]THF$, 297 K): δ [ppm] 7,04 (t, $^3J_{H,H} = 7,2$ Hz, 4H, *m*-H), 6,57 (d, $^3J_{H,H} = 7,5$ Hz, 4H, *o*-H), 6,54 (t, $^3J_{H,H} = 7,3$ Hz, 2H, *p*-H), 4,87 (s, 2H, *NH*), 3,30 (s, 4H, CH_2). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100,62 MHz, $[D_8]THF$, 297 K): δ [ppm] 150,0 (*i*-C), 129,8 (*m*-C), 117,3 (*o*-C), 113,3 (*p*-C), 43,9 (CH_2).

4.2.15 Synthese von $[(thf)_3K_2\{C_2H_4-1,2-(N-Ph)_2\}]$ (18):



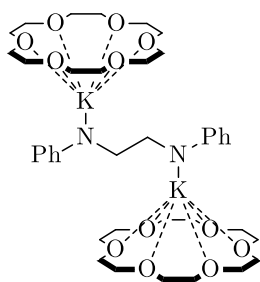
Zu einer bei RT gerührten Suspension von Kaliumhydrid (0,17 g, 4,24 mmol) in 8 mL THF wird eine Lösung aus 1,2-Dianilinoethan (0,22 g, 1,04 mmol) in 8 mL THF getropft, was in einer sofortigen Gasentwicklung und einer Verfärbung von farblos zu gelb resultiert. Die Reaktionsmischung wird für 24 h bei 34 °C gerührt und darauffolgend filtriert. Nach einer Reduktion des Volumens um ca. 50 % wird das Filtrat für drei Tage bei –20 °C und für zwei Tage bei –60 °C gelagert, was zur

Bildung gelber Kristalle von 18 führt. Diese werden von der überstehenden Lösung dekantiert, mit kaltem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Kristalline Ausbeute: 0,42 g, 0,83 mmol, 80 %.

Metallgehalt für $[(\text{thf})_{1.5}\text{K}_2\{1,2-(\text{PhN})_2\text{C}_2\text{H}_4\}]$ (396,65 g/mol): ber.: K 19,71 %; gef.: K 20,05 %. Smp.: 254 – 269 °C (Verfärbung zu rot), 287 °C (rote Schmelze, Zersetzung). ^1H NMR (300,19 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 299 K): δ [ppm] 6,71 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,7$ Hz, 4H, *m*-H), 6,10 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,9$ Hz, 4H, *o*-H), 5,64 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,9$ Hz, 2H, *p*-H), 3,62 (m, 9H, thf), 3,08 (s, 4H, CH_2), 1,78 (m, 9H, thf). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ [ppm] 161,6 (*i*-C), 130,4 (*m*-C), 112,1 (*o*-C), 105,0 (*p*-C), 67,6 (thf), 53,1 (CH_2), 25,5 (thf). IR (cm^{-1}): 3416 (vw), 3052 (vw), 2945 (vw), 2748 (vw), 1573 (m), 1529 (vw), 1513 (vw), 1481 (m), 1441 (w), 1334 (m), 1310 (s), 1264 (m), 1170 (m), 1145 (w), 1080 (w), 1052 (w), 1012 (w), 970 (s), 914 (w), 832 (w), 743 (vs), 692 (vs), 631 (w), 515 (m).

4.2.16 Synthese von $[\{(18\text{c}6)\text{K}\}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-}1,2\text{-(N-Ph)}_2\}]$ (19):

Variante 1:



Ein Aliquot einer Stammlösung von $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-}1,2\text{-(N-Ph)}_2\}]$ (18) (0,0625 M in THF, 5 mL, 0,31 mmol) wird bei RT mit zwei Äquivalenten 18c6 versetzt (0,0973 M Stammlösung in THF, 6,5 mL, 0,63 mmol). Das Produkt 19 bildet sich nach kurzer Zeit als farblose Kristalle, welche durch

Filtration abgetrennt, mit 2 x 4 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Kristalline Ausbeute: 0,08 g, 0,09 mmol, 15 %.

Variante 2:

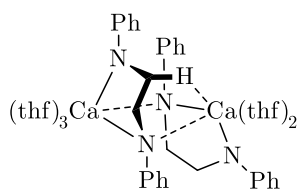
Zu einer bei RT gerührten Suspension aus Kaliumhydrid (0,3 g, 7,48 mmol) in 9 mL THF wird 1,2-Dianilinoethan (0,40 g, 1,90 mmol), gelöst in 8 mL THF, getropft. Nach abgeschlossener Gasentwicklung (5 h) wird die bräunlich gelbe Suspension in

eine Lösung von 18c6 (1,18 g, 4,45 mmol) in 3 mL THF filtriert, woraufhin sofort ein farbloser Niederschlag entsteht. Die hellgelbe Suspension wird zur Vervollständigung der Fällung über Nacht bei 5 °C gelagert und anschließend filtriert. Das erhaltene, hellgelbe amorphe 19 wird mit 3 x 5 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,33 g, 1,64 mmol, 86 %.

Metallgehalt für $[(18c6)_{1,5}K_2\{C_2H_4-1,2-(N-Ph)_2\}]$ (684,96 g/mol): ber.: K 11,41 %; gef.: K 10,82 %. 1H -NMR (400,13 MHz, $[D_8]THF$, 297 K): δ [ppm] 6,77 (t, $^3J_{H,H} = 7,5$ Hz, 4H, Ar-*H*), 6,25 (d, $^3J_{H,H} = 8,0$ Hz, 4H, Ar-*H*), 5,94 (t, $^3J_{H,H} = 7,1$ Hz, 2H, Ar-*H*), 3,52 (s, 36H, CH_2 / 18c6), 3,13 (s, 4H, CH_2). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100,61 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ [ppm] 157,5 (*i*-C), 129,3 (*m*-C), 113,2 (*o*-C), 109,3 (*p*-C), 71,2 (CH_2 / 18c6), 48,3 (CH_2). IR (cm^{-1}): 3501 (vw), 3050 (vw), 2883 (m), 2728 (w), 1598 (w), 1581 (w), 1502 (w), 1487 (w), 1470 (m), 1350 (s), 1317 (w), 1285 (w), 1246 (m), 1101 (vs), 1039 (s), 960 (s), 836 (m), 748 (m), 722 (m), 693 (m), 652 (w), 528 (w), 505 (m).

4.2.17 Herstellung einer Stammlösung von $[(thf)_nCa\{C_2H_4-1,2-(N-Ph)_2\}]$ (SL1):

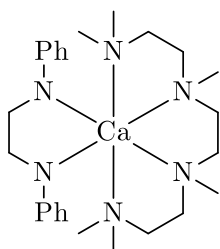
Eine frisch hergestellte Lösung von $[(thf)_3K_2\{C_2H_4-1,2-(N-Ph)_2\}]$ (18) aus 1,2-Dianilinoethan (0,64 g, 2,99 mmol) und Kaliumhydrid (0,49 g, 12,21 mmol) in 30 mL THF wird bei RT langsam zu einer gerührten Suspension von Calciumiodid (0,88 g, 2,99 mmol) in 25 mL THF getropft. Die Bildung des sofort ausfallenden Niederschlages von farblosem Kaliumiodid wird durch Rühren über Nacht bei RT vervollständigt, woraufhin über Kieselgur filtriert wird. Im Folgenden wird die Synthese der kristallinen THF-, HMTETA- und 18c6-Addukte aus dieser Lösung ($c = 0,054$ M) beschrieben:

4.2.18 Synthese von $[(\text{thf})_{2,5}\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]_2$ (20):

Ein 6 mL Aliquot SL1 (entspricht 0,33 mmol) wird auf etwa 1/4 des ursprünglichen Volumens aufkonzentriert und vorsichtig mit 0,9 mL *n*-Hexan überschichtet. Die leicht trübe Lösung wird für zwei Tage bei RT und für zwei weitere Tage

bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, was in der Bildung farbloser Kristalle von 20 resultiert. Diese werden durch Filtration isoliert, mit 3 x 1,5 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Kristalline Ausbeute: 0,09 g, 0,21 mmol, 64 %.

Metallgehalt für $[(\text{thf})_{1,5}\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (358,53 g/mol): ber.: Ca 11,18 %; gef.: Ca 10,75 %. Smp.: $276\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung). $^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ [ppm] 6,80 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,6\text{ Hz}$, 4H, *m*-H), 6,60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8,0\text{ Hz}$, 4H, *o*-H), 6,05 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,9\text{ Hz}$, 2H, *p*-H), 3,62 (m, 11H, THF), 3,50 (s, 4H, CH_2), 1,77 (m, 11H, THF). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,61 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ [ppm] 161,4 (*i*-C), 129,1 (*m*-C), 115,4 (*o*-C), 110,7 (*p*-C), 68,4 (thf), 50,5 (CH_2), 26,5 (thf). IR (cm^{-1}): 3415 (vw), 3042 (w), 2973 (w), 2870 (w), 2793 (w), 1586 (s), 1551 (w), 1536 (w), 1511 (w), 1482 (s), 1451 (m), 1412 (vw), 1301 (m), 1263 (s), 1218 (m), 1177 (m), 1150 (w), 1087 (w), 1027 (m), 975 (m), 893 (m), 878 (m), 857 (m), 837 (m), 796 (w), 747 (vs), 692 (vs), 663 (m), 638 (w), 612 (w), 595 (w), 511 (m), 432 (s).

4.2.19 Synthese von $[(\text{hmteta})\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (21):

Ein Aliquot SL1 (6 mL, 0,33 mmol) wird auf ca. die Hälfte des ursprünglichen Volumens aufkonzentriert und vorsichtig mit 1 mL *n*-Hexan überschichtet. Die Zugabe von HMTETA (0,7 mL, mmol) erfolgt tropfenweise in die Hexanphase, woraufhin sich das Stehen bei RT für 6 Tage anschließt. Die vollständig gemischte Lösung

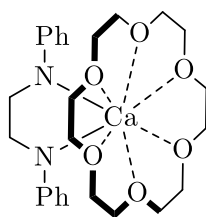
wird nochmals konzentriert und für zwei Tage bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, was zur Bildung farbloser Kristalle von 21 führt. Diese werden dekantiert, mit 3 x 2 mL *n*-Hexan

gewaschen und im Vakuum getrocknet. Kristalline Ausbeute: 0,07 g, 0,15 mmol, 45 %.

Metallgehalt für $[(\text{hmteta})_{1,9}\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (688,12 g/mol): ber.: 5,82 %; gef.: 5,54 %. Smp.: 206 °C (Zersetzung). $^1\text{H-NMR}$ (300,19 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ [ppm] 6,80 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,5$ Hz, 4H, *m*-H), 6,60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8,0$ Hz, 4H, *o*-H), 6,05 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,9$ Hz, 2H, *p*-H), 3,50 (s, 4H, CH_2), 2,44 – 2,30 (m, 15H, CH_2 / hmteta), 2,20 (s, 8H, $\text{N}(\text{CH}_3)$ / hmteta), 2,16 (s, 16H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ / hmteta). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ [ppm] 161,4 (*i*-C), 129,2 (*m*-C), 115,4 (*o*-C), 110,7 (*p*-C), 59,1 (CH_2 / hmteta), 57,6 (CH_2 / hmteta), 57,5 (CH_2 / hmteta), 50,5 (CH_2), 46,4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$ / hmteta), 43,6 ($\text{N}(\text{CH}_3)$ / hmteta). IR (cm^{-1}): 3041 (vw), 2944 (w), 2765 (m), 1582 (m), 1544 (w), 1536 (w), 1485 (s), 1462 (s), 1390 (w), 1353 (w), 1307 (s), 1276 (m), 1172 (m), 1158 (m), 1143 (m), 1093 (m), 1058 (m), 1036 (m), 1020 (m), 976 (s), 942 (m), 923 (m), 892 (m), 839 (m), 821 (w), 785 (m), 745 (vs), 694 (s), 637 (m), 611 (w), 594 (w), 519 (m), 469 (m), 439 (m), 413 (m).

4.2.20 Synthese von $[(18\text{c}6)\text{Ca}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (23):

Variante 1:

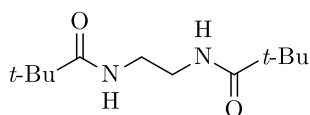


Ein Aliquot von SL1 (5,4 mL, 0,29 mmol) wird bei RT tropfenweise mit einem Äquivalent 18c6 versetzt (3 mL einer 0,097 M Lösung in THF, 0,29 mmol) und die resultierende grüne Lösung für zwei Tage bei RT stehen gelassen. Die hierdurch entstehenden farblosen Kristalle von 23 werden von der überstehenden Lösung dekantiert, mit 2 x 2 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist schwer löslich in Ethern und Kohlenwasserstoffen, was eine NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht ermöglicht. Kristalline Ausbeute: 0,02 g, 0,04 mmol, 14 %.

Variante 2:

Eine Lösung von 1,2-Dianilinoethan (0,57 g, 2,66 mmol) in 14 mL THF wird zu einer Suspension aus Kaliumhydrid (0,27 g, 6,38 mmol) in 15 mL THF getropft. Nach 2,5 h Rühren bei RT wird die gelbe Suspension in ein Schlenkgefäß überführt, in welchem CaI_2 (0,78 g, 2,66 mmol) mit Glasperlen gerührt wird. Die nach Rühren bei RT für 24 h entstandene grüne Suspension wird über Kieselgur filtriert und das dunkelgrüne Filtrat auf ca. 10 mL eingeeengt. Es schließt sich die Zugabe dieser Lösung zu festem 18c6 unter Rühren bei RT an, woraufhin sich nach kurzzeitigem Lösen ein Niederschlag abzuscheiden beginnt. Die grüne Suspension wird mit 4 mL *n*-Hexan versetzt, über Nacht bei 5 °C gelagert, filtriert und der Feststoff mit 3 x 4 mL *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum bleibt ein hellgrüner amorpher Feststoff von 23 zurück. Ausbeute: 0,86 g, 1,67 mmol, 63 %.

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ca}$, %): ber.: C 60,68, H 7,44, N 5,44; gef.: C 59,31, H 7,49, N 5,61. IR (cm^{-1}): 3370 (vw), 3025 (vw), 2861 (m), 2751 (w), 1599 (m), 1584 (m), 1528 (w), 1485 (m), 1449 (m), 1428 (m), 1337 (m), 1314 (s), 1253 (m), 1199 (w), 1170 (m), 1107 (s), 1086 (s), 1070 (s), 1055 (s), 1013 (m), 973 (s), 933 (s), 867 (m), 837 (m), 825 (m), 804 (m), 784 (m), 748 (s), 733 (s), 693 (vs), 626 (m), 519 (s).

4.2.21 Synthese von *N,N'*-Bis(pivaloyl)-1,2-diaminoethan (25):

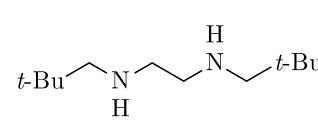
Die Synthese findet nicht unter Verwendung von Standard-SCHLENK-Techniken statt. In eine Lösung von 1,2-Ethylendiamin (3,01 g, 50,08 mmol) und Triethylamin

(7,99 g, 78,92 mmol) in 100 mL CHCl_3 wird bei 0 °C eine Lösung von Pivaloylchlorid (12,25 g, 101,59 mmol) in 30 mL CHCl_3 getropft. Die sich schnell bildende farblose Suspension wird unter Rühren für 5 h zum Sieden erhitzt, filtriert, das Filtrat mit 4 x 20 mL H_2O extrahiert und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der erhaltene farblose Feststoff aus Ethanol

kristallisiert, mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7,71 g, 33,77 mmol, 67 %.

Elementaranalyse ($C_{12}H_{24}N_2O_2$, $M = 228,33$ g/mol): ber.: C 63,12, H 10,59, N 12,27; gef.: C 63,16, H 10,69, N 12,40. 1H -NMR (300,19 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] 6,58 (s, br, 2H, *NH*), 3,38 (s, 4H, CH_2), 1,17 (s, 18H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75,48 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] 180,3 ($C=O$), 40,7 (CH_2), 38,7 ($C(CH_3)_3$), 27,7 ($C(CH_3)_3$). IR (cm^{-1}): 3296 (m), 3066 (vw), 2971 (w), 2952 (m), 2861 (w), 1631 (s), 1543 (vs), 1478 (m), 1465 (m), 1443 (m), 1398 (w), 1360 (m), 1319 (m), 1296 (s), 1243 (s), 1211 (s), 1059 (w), 1017 (w), 918 (m), 819 (w), 787 (w), 743 (w), 689 (vs), 581 (w), 494 (w).

4.2.22 Synthese von *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,2-diaminoethan (26):

 *N,N'*-Bis(pivaloyl)-1,2-diaminoethan (25) (7,45 g, 32,61 mmol), suspendiert in 20 mL THF, wird bei 0 °C tropfenweise zu einer gerührten Suspension von $LiAlH_4$ (4,00 g, 105,40 mmol) in 150 mL THF gegeben. Nach abgeschlossener Gasentwicklung wird die graue Suspension auf RT erwärmt und für 7 Tage zum Sieden erhitzt. Die darauffolgende Zugabe von 20 mL H_2O , gemischt in 60 mL THF, bei 0 °C führt zur Bildung eines farblosen Feststoffgemisches, welches durch Filtration entfernt wird. Das Filtrat wird mit 5 x 10 mL $NaCl_{(aq)}$ gewaschen, extrahiert und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Die destillative Entfernung des Lösungsmittels ergibt einen farblosen Feststoff, welcher in 60 mL *n*-Pentan aufgenommen und filtriert wird. Das Filtrat, welches nach Entfernung des Lösungsmittels ein gelbes Öl darstellt, wird durch Vakuumdestillation gereinigt (89 °C, 9 mbar) und ergibt 26 als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 1,89 g, 9,47 mmol, 29 %.

1H -NMR (400,20 MHz, $[D_8]THF$, 297 K): δ [ppm] 2,64 (s, 4H, CH_2), 2,30 (s, 4H, $CH_2[C(CH_3)_3]$), 0,88 (s, 18H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (62,90 MHz, $[D_8]THF$, 300 K): δ [ppm] 63,3 (CH_2), 51,3 ($CH_2[C(CH_3)_3]$), 32,5 ($C(CH_3)_3$), 28,3 ($C(CH_3)_3$).

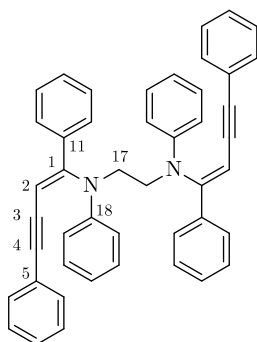
4.3 Durchführung der Hydroaminierungen

4.3.1 Herstellung einer Stammlösung der Calciat-Mischung (SL2):

Eine Lösung von $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (18) in THF ($c = 0,13 \text{ M}$, $15,6 \text{ mL}$, $2,07 \text{ mmol}$) wird langsam zu einer gerührten Suspension von Calciumiodid ($0,304 \text{ g}$, $1,03 \text{ mmol}$) in 10 mL THF gegeben. Nach 20 h des Rührens bei RT wird über Kieselgur filtriert und es resultiert ein grün-gelb gefärbtes, klares Filtrat. $c = 0,04 \text{ M}$.

4.3.2 Synthese von 1,4,5,8,9,12-Hexaphenyl-5,8-diazadodeca-(Z,Z)-3,9-dien-1,11-diin (Z,Z-27):

Variante 1:



1,4-Diphenyl-1,3-butadiin ($0,41 \text{ g}$, $2,03 \text{ mmol}$) und 1,2-Dianilinoethan ($0,21 \text{ g}$, $0,99 \text{ mmol}$) werden in 10 mL Toluol gelöst und unter Rühren bei RT mit $1,2 \text{ mL}$ SL2 ($c = 0,04 \text{ M}$, $0,05 \text{ mmol}$) versetzt. Nach 3 Tagen fällt ein farbloser Niederschlag aus, dessen Bildung durch Rühren bei RT für weitere 3 Tage vervollständigt und anschließend filtriert wird.

Die Reinigung des Feststoffes erfolgt durch Waschen mit *n*-Pentan und Trocknung im Vakuum. Ausbeute: $0,43 \text{ g}$, $0,69 \text{ mmol}$, 69% .

Smp.: $222 - 224 \text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung). Elementaranalyse ($\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_2$, %): ber.: C $89,58$, H $5,88$, N $4,54$. gef.: C $89,30$, H $5,89$, N $4,76$. Massenspektrometrie (EI, m/z (%)): 616 (10) $[\text{M}]^+$, 414 (40) $[\text{1,2-(PhNH)}_2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{PhC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CPh}]^+$, 308 (100) $[\text{1/2 M}]^+$ bzw. $[\text{M}]^{2+}$, 202 (20) $[\text{PhC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CPh}]^+$. $^1\text{H-NMR}$ ($400,13 \text{ MHz}$, CDCl_3 , 297 K): δ [ppm] $7,48$ (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7,7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1,7 \text{ Hz}$, 4H , Ar-*H*), $7,34$ (m, 6H , Ar-*H*), $7,14$ (m, 6H , Ar-*H*), $7,06$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8,0 \text{ Hz}$, 4H , Ar-*H*), $6,92$ (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8,1 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1,4 \text{ Hz}$, 4H , Ar-*H*), $6,78$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,9 \text{ Hz}$, 4H , Ar-*H*), $6,75$

(t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,3 \text{ Hz}$, 2H, Ar-*H*), 5,73 (s, 2H, C=CH), 4,05 (s, 4H, CH₂). ¹³C{¹H}-NMR (100,61 MHz, CDCl₃, 297 K): δ [ppm] 153,4 (C1), 147,3 (C18), 138,5 (C11), 131,3, 129,2, 128,9, 128,8, 128,1, 127,8, 127,7, 123,6, 119,6, 117,3, 100,3 (C2), 99,1 (C3), 87,9 (C4), 48,3 (C17). IR (cm⁻¹): 3021 (vw), 2954 (vw), 2899 (vw), 2189 (vw), 1596 (w), 1584 (w), 1565 (m), 1485 (m), 1441 (w), 1373 (m), 1335 (w), 1303 (w), 1276 (w), 1243 (w), 1208 (m), 1184 (w), 1148 (m), 1069 (w), 1038 (w), 1021 (w), 998 (w), 965 (w), 915 (w), 886 (w), 848 (vw), 804 (vw), 755 (vs), 690 (s), 616 (w), 558 (m), 532 (m), 492 (w), 460 (w), 439 (w), 417 (w).

Variante 2:

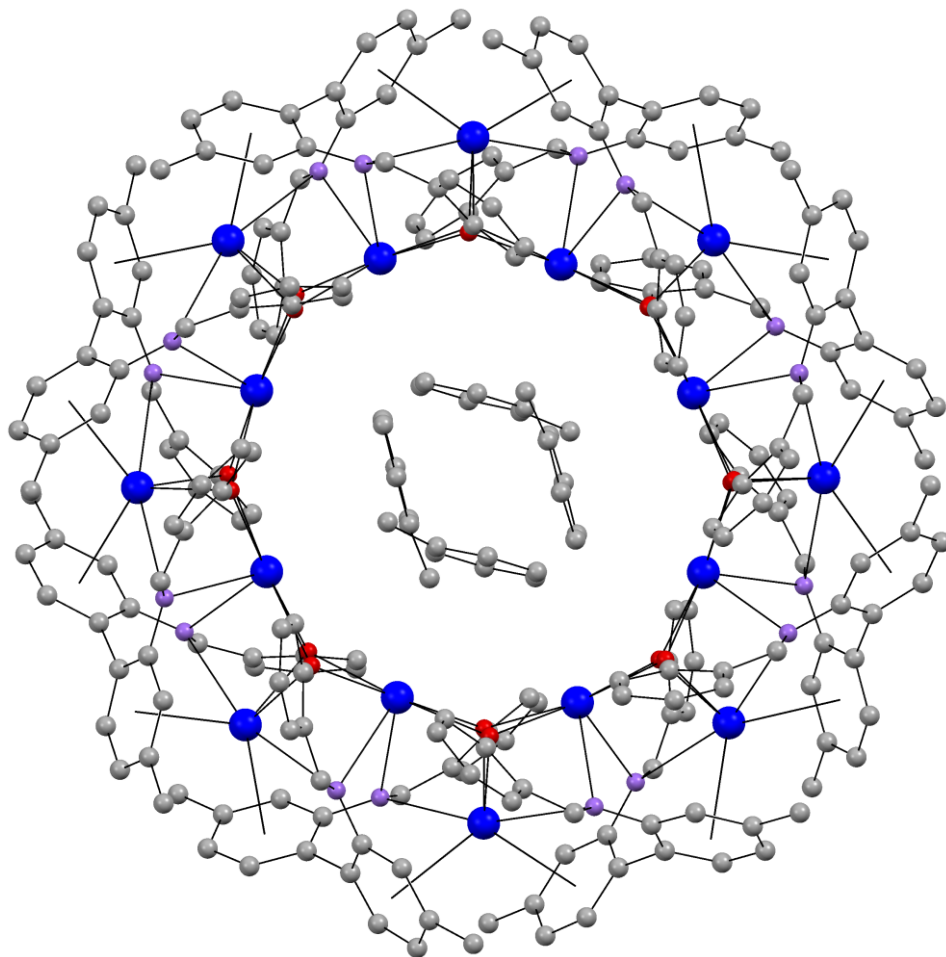
1,4-Diphenyl-1,3-butadiin (0,21 g, 1,02 mmol) und 1,2-Dianilinoethan (0,21 g, 0,99 mmol) werden in 15 mL THF gelöst und unter Rühren bei RT mit 1,5 mL SL2 (c = 0,04 M in THF, 0,06 mmol) versetzt. Nach 5 Tagen folgt die Hydrolyse der hellbraunen Lösung mit 10 mL H₂O, weiterhin die Extraktion mit 2 x 20 mL Diethylether und Trocknung über Na₂SO₄. Die etherische Lösung wird bis zur Trockne eingedampft, der braune Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst und durch langsame Diffusion von *n*-Pentan bei 5 °C werden gelbe Kristalle von *Z,Z*-27 erhalten. Kristalline Ausbeute: 0,03 g, 0,05 mmol, 5 %.

4.3.3 Vorgehensweise zur Kristallisation von 1,4,5,8,9,12-Hexaphenyl-5,8-diazadodeca-(*E,E*)-3,9-dien-1,11-diin (*E,E*-27):

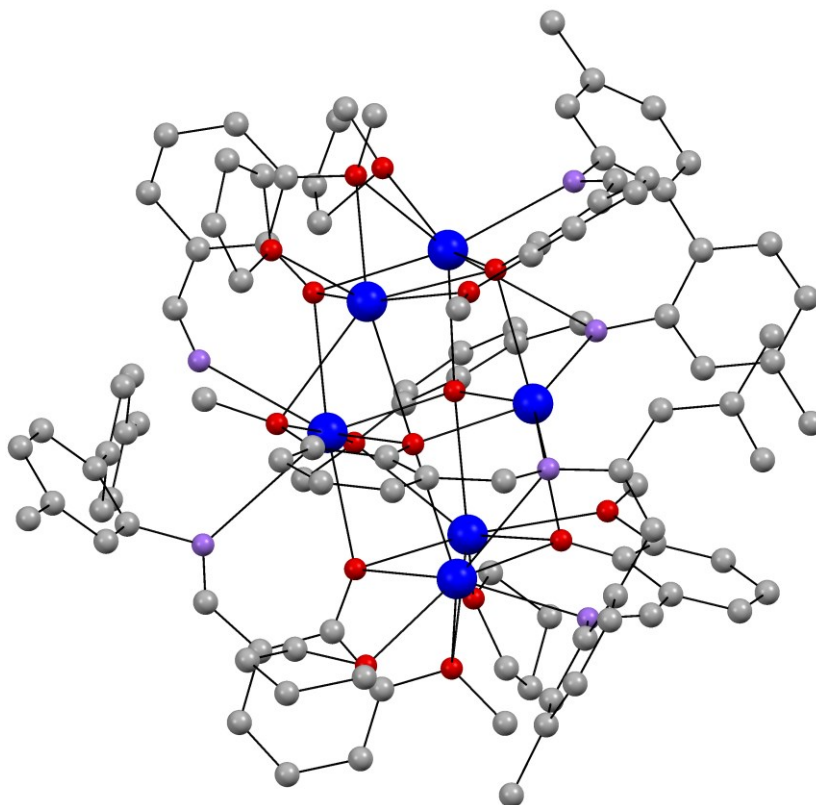
1,4-Diphenyl-1,3-butadiin (0,38 g, 1,88 mmol) und 1,2-Dianilinoethan (0,20 g, 0,94 mmol) werden unter Rühren bei RT in 20 mL Toluol gelöst und mit 1,37 mL SL2 (0,034 M, 0,05 mmol) versetzt. Anschließend folgt die Erwärmung auf 70 °C für 3,5 Tage, woraufhin eine intensiv rotbraun gefärbte Lösung erhalten wird. Diese wird unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt und der braune Rückstand für 10 min mit 5 mL Toluol im Ultraschallbad behandelt. Das amorph anfallende *Z,Z*-27 wird durch Filtration isoliert (0,14 g, 0,23 mmol, 25 %) und das Filtrat erneut zur Trockne eingengt. Die Prozedur wird mit 7 mL *n*-Pentan und 1 mL

Toluen wiederholt und nach Filtration ein farbloser Feststoff erhalten, welcher in ^1H -NMR-Spektrum eine Zusammensetzung $Z,Z-$: $E,Z-$: E,E -27 von ca. 4 : 2 : 5 aufweist (0,09 g, 0,15 mmol, 16 %). Das langsame Abkühlen einer Toluen-Lösung dieses Feststoffes von 80 °C auf RT führt zur Ausbildung gelber Kristalle von E,E -27 (zusammen mit Z,Z -27), welche kristallographisch untersucht werden können.

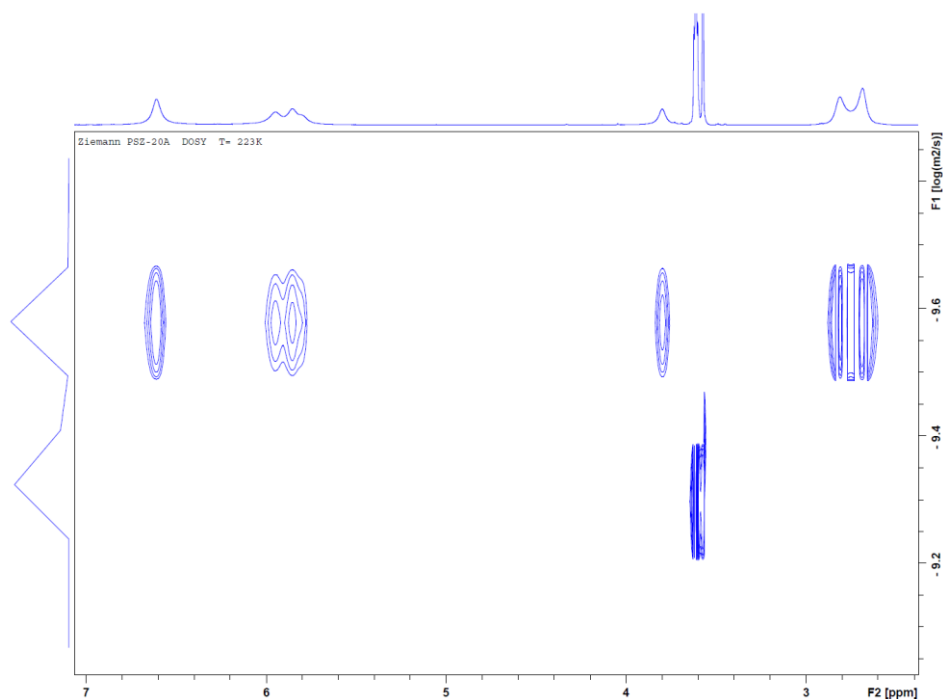
5. Anhang



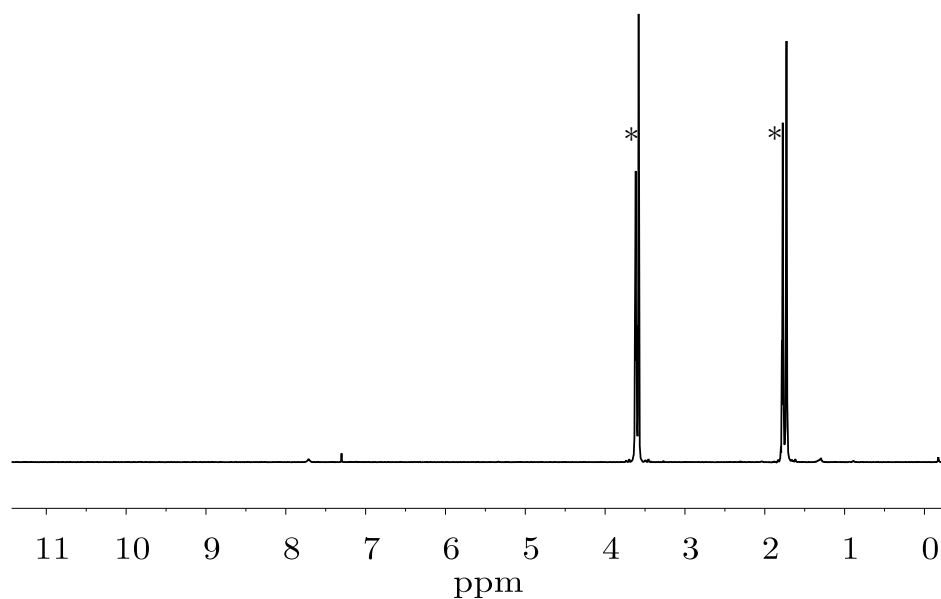
A1: Molekülstruktur des oktameren Dikalium-2,2'-bis(2-oxidobenzylidenamino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (2). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Farbcode: blau: Kalium, rot: Sauerstoff, lila: Stickstoff, grau: Kohlenstoff.



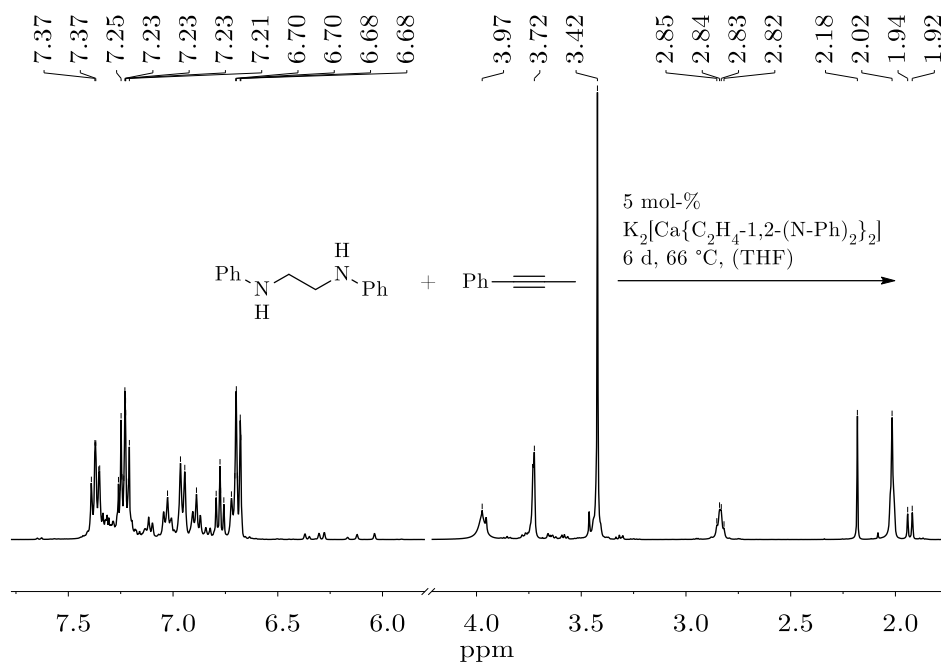
A2: Strukturmotiv von Dikalium-2,2'-bis(2-oxido-3-methoxybenzylidenamino)-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (4). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Farbcode: blau: Kalium, rot: Sauerstoff, lila: Stickstoff, grau: Kohlenstoff.



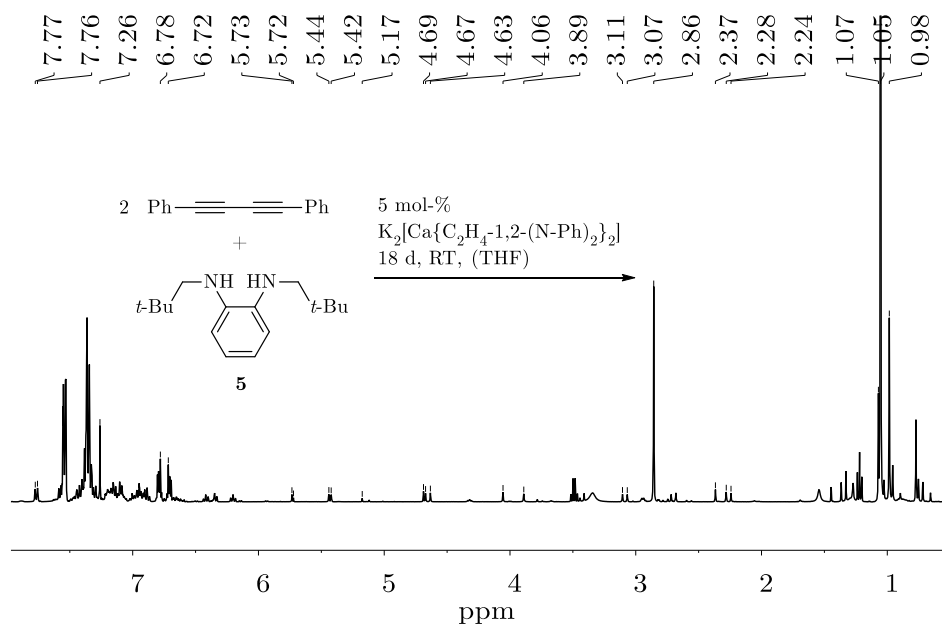
A3: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})\text{K}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(NH-CH}_2t\text{-Bu)-2-(N-CH}_2t\text{-Bu)}\}]$ (6a) (600,15 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 223 K).



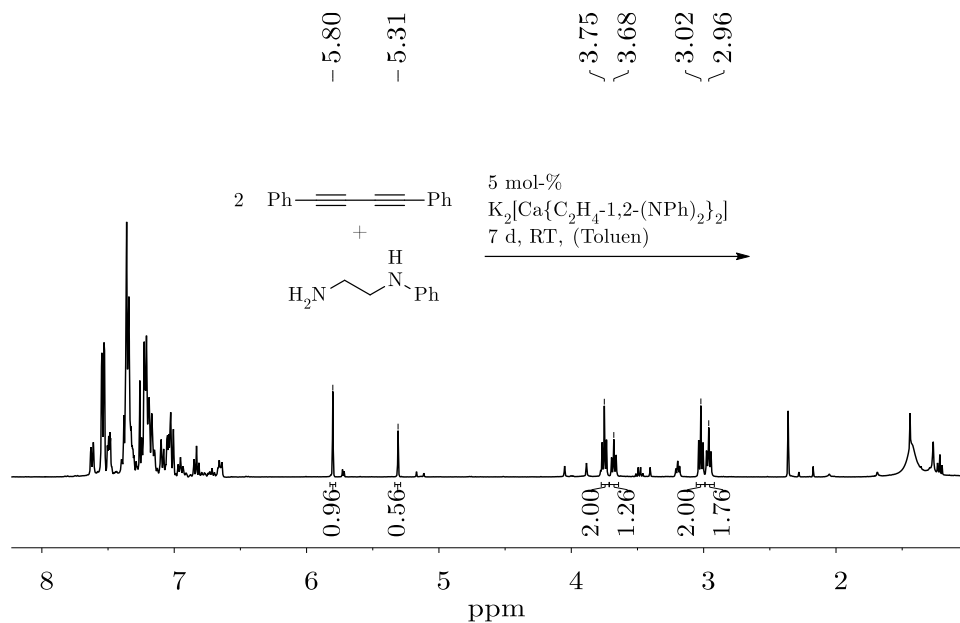
A4: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(N-Ph)}_2\}]$ (13) (600,15 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K). * = THF, $[\text{D}_8]\text{THF}$.



A5: ^1H -NMR-Spektrum des Umsatzes von 1-Phenyl-1-propin mit 1,2-Dianilinoethan (400,13 MHz, CDCl_3 , 297 K).



A6: ¹H-NMR-Spektrum des Umsatzes von 1,2-Diphenyl-1,3-butadiin mit *N,N'*-Bis(neopentyl)-1,2-diaminobenzen (5) (400,13 MHz, CDCl₃, 297 K).



A7: ¹H-NMR-Spektrum des Umsatzes von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin mit *N*-Phenylethylenediamin (400,13 MHz, CDCl₃, 297 K).

Tabelle A1: Strukturdaten der in dieser Arbeit abgebildeten Molekülstrukturen.

Verbindung	2	4	5
Formel	C ₂₃₈ H ₁₉₂ K ₁₆ N ₁₆ O ₁₆ [*]	C ₁₀₆ H ₁₁₀ K ₆ N ₆ O ₁₆	C ₁₆ H ₂₈ N ₂
M /g·mol ⁻¹	4157,66[*]	1958,59	248,40
T /°C	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	P b c a	P $\bar{1}$	P 2 ₁ /c
a /Å	26,6029(7)	17,1047(4)	11,1681(2)
b /Å	28,1302(7)	17,1253(4)	11,3847(2)
c /Å	73,3482(18)	22,1878(6)	12,5681(2)
α /°	90	80,413(2)	90
β /°	90	84,152(2)	97,614(1)
γ /°	90	69,2630(10)	90
V /Å ³	54890(2)	5986,9(3)	1583,89(5)
Z	8	2	4
ρ /g·cm ⁻³	1,006[*]	1,086	1,042
μ /cm ⁻¹	2,99[*]	2,75	0,61
Gemessene Reflexe	276596	60446	10742
Unabhängige Reflexe (R_{int})	62828/0,0481	22351/0,0442	3624/0,0299
wR_2 (alle Daten, auf F^2) ^{a)}	0,1920	0,4220	0,1229
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0694	0,1299	0,0476
s ^{b)}	1,066	1,606	1,082
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0,798/-0,554	2,818/-0,894	0,254/-0,213
Absorption Korr. $T_{\text{min}}/\text{max}$	0,6433/0,7456	0,6344/0,7456	0,7143/0,7456
CCDC No.	1811995	–	1403673

^{a)} Definition der R -Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$; [*] = Diese Parameter wurden ohne Einbeziehung der fehlgeordneten Toluol-Moleküle bestimmt.

5. Anhang

Fortsetzung Tabelle A1: Strukturdaten der in dieser Arbeit abgebildeten Molekülstrukturen.

Verbindung	6a	6b	7
Formel	C ₂₀ H ₃₅ KN ₂ O	C ₂₆ H ₄₇ KN ₂ O ₂ , C ₅ H ₁₀ O	C ₂₄ H ₄₂ KLiN ₂ O ₂
M /g·mol ⁻¹	358,60	544,89	436,64
T /°C	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$
a /Å	10,1211(3)	11,6521(4)	22,1547(5)
b /Å	19,7137(6)	20,6734(7)	11,7735(3)
c /Å	10,9743(4)	13,6363(5)	21,2009(5)
α /°	90	90	90
β /°	103,966(1)	100,974(2)	108,227(1)
γ /°	90	90	90
V /Å ³	2124,91(12)	3224,8(2)	5252,5(2)
Z	4	4	8
ρ /g·cm ⁻³	1,121	1,122	1,104
μ /cm ⁻¹	2,59	1,96	2,22
Gemessene Reflexe	16356	21869	36815
Unabhängige Reflexe (R_{int})	4826/0,0251	7318/0,0800	11867/0,0296
wR_2 (alle Daten, auf F^2) ^{a)}	0,1036	0,1765	0,0944
R_I ($I > 2\sigma(I)$)	0,0438	0,0868	0,0383
s ^{b)}	1,177	1,149	1,066
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0,407/-0,217	0,792/-0,388	0,780/-0,568
Absorption Korr. $T_{\text{min}}/_{\text{max}}$	0,6779/0,7456	0,6289/0,7456	0,6704/0,7456
CCDC No.	1403674	1403675	1403676

a) Definition der R -Indices: $R_1 = (\Sigma ||F_o| - |F_c||) / \Sigma |F_o|$; $wR_2 = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

b) $s = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

Fortsetzung Tabelle A1: Strukturdaten der in dieser Arbeit abgebildeten Molekülstrukturen.

Verbindung	10	13	14
Formel	C ₆₀ H ₇₆ B ₂ K ₂ N ₄ O ₄	C _{36,4} H _{50,8} K ₂ N ₂ O _{4,6}	C ₅₂ H ₆₀ Mg ₂ N ₄ O ₄
M /g·mol ⁻¹	1017,07	668,19	853,66
T /°C	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
a /Å	11,8887(3)	10,4313(2)	12,3860(9)
b /Å	14,9044(4)	13,2284(3)	13,5028(9)
c /Å	15,7348(3)	13,8176(3)	13,5511(9)
α /°	90	102,364(1)	84,177(4)
β /°	104,543(1)	96,765(1)	84,684(4)
γ /°	90	90,707(1)	84,780(4)
V /Å ³	2698,78(11)	1848,11(7)	2237,3(3)
Z	2	2	2
ρ /g·cm ⁻³	1,255	1,201	1,267
μ /cm ⁻¹	2,27	2,96	1,05
Gemessene Reflexe	20056	8293	8447
Unabhängige Reflexe (R_{int})	6172/0,0339	8294/0,0510	8447/0,0641
wR_2 (alle Daten, auf F^2) ^{a)}	0,0957	0,2112	0,1698
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0402	0,0666	0,0910
s ^{b)}	1,094	1,046	1,077
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0,292/-0,230	1,181/-0,461	0,426/-0,532
Absorption Korr. $T_{\text{min/max}}$	0,6841/0,7456	0,6276/0,7455	0,6087/0,7455
CCDC No.	—	—	—

^{a)} Definition der R -Indices: $R_1 = (\Sigma ||F_o| - |F_c||) / \Sigma |F_o|$; $wR_2 = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

^{b)} $s = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

5. Anhang

Fortsetzung Tabelle A1: Strukturdaten der in dieser Arbeit abgebildeten Molekülstrukturen.

Verbindung	16	18	19
Formel	C ₂₅ H ₂₈ K ₂ N ₂ O	C ₅₂ H ₇₆ K ₄ N ₄ O ₆	C ₄₆ H ₇₈ K ₂ N ₂ O ₁₄
M /g·mol ⁻¹	450,69	1009,57	961,30
T /°C	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$	$P \bar{1}$	$P 2_1/n$
a /Å	14,9182(2)	10,5511(2)	24,1125(3)
b /Å	22,0203(4)	11,1055(3)	8,4339(1)
c /Å	17,3635(3)	12,7484(3)	26,1737(3)
α /°	90	106,353(1)	90
β /°	113,018(1)	104,828(1)	110,569(1)
γ /°	90	101,620(1)	90
V /Å ³	5249,83(15)	1324,04(5)	4983,42(10)
Z	8	1	4
ρ /g·cm ⁻³	1,140	1,266	1,281
μ /cm ⁻¹	3,77	3,87	2,55
Gemessene Reflexe	40381	8509	37181
Unabhängige Reflexe (R_{int})	12016/0,0442	6014/0,0200	11319/0,0354
wR_2 (alle Daten, auf F^2) ^{a)}	0,1247	0,0947	0,1380
R_I ($I > 2\sigma(I)$)	0,0503	0,0446	0,0502
s ^{b)}	1,071	1,081	1,034
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0,774/-0,428	0,404/-0,310	2,359/-0,570
Absorption Korr. $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0,6909/0,7456	0,6883/0,7456	0,7075/0,7456
CCDC No.	–	1497243	1580153

a) Definition der R -Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

b) $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

Fortsetzung Tabelle A1: Strukturdaten der in dieser Arbeit abgebildeten Molekülstrukturen.

Verbindung	20	21	22
Formel	$\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{Ca}_2\text{N}_4\text{O}_5$	$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{CaN}_6$, 1/6 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{CaI}_2\text{N}_4$
M /g·mol ⁻¹	861,22	492,77	524,28
T /°C	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P2_1/n$
a /Å	12,4989(3)	31,2978(7)	8,8512(3)
b /Å	19,3180(4)	16,5088(4)	15,7602(5)
c /Å	21,9195(4)	16,6175(3)	14,6721(4)
α /°	115,221(1)	90	90
β /°	93,722(1)	94,159(1)	101,581(2)
γ /°	101,052(1)	90	90
V /Å ³	4634,71(17)	8563,5(3)	2005,04(11)
Z	4	12	4
ρ /g·cm ⁻³	1,234	1,147	1,737
μ /cm ⁻¹	2,95	2,45	33,88
Gemessene Reflexe	52013	27612	13283
Unabhängige Reflexe (R_{int})	17445/0,0558	9048/0,0580	4579/0,0395
wR_2 (alle Daten, auf F^2) ^{a)}	0,1654	0,2370	0,0670
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0751	0,0855	0,0315
s ^{b)}	1,117	1,039	1,167
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0,781/-0,543	1,571/-0,677	1,802/-0,992
Absorption Korr. $T_{\text{min}}/\text{max}$	0,6802/0,7456	0,6999/0,7456	0,6091/0,7456
CCDC No.	1497244	1497245	1497246

^{a)} Definition der R -Indices: $R_1 = (\Sigma ||F_o| - |F_c||) / \Sigma |F_o|$; $wR_2 = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

^{b)} $s = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

5. Anhang

Fortsetzung Tabelle A1: Strukturdaten der in dieser Arbeit abgebildeten Molekülstrukturen.

Verbindung	23	24	<i>E, E</i> -27
Formel	C ₂₆ H ₃₈ CaN ₂ O ₆	C ₉₆ H ₁₃₆ Ca ₄ K ₂ N ₈ O ₁₁	C ₄₆ H ₃₆ N ₂
<i>M</i> /g·mol ⁻¹	514,66	1816,65	616,77
<i>T</i> /°C	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	10,424(2)	12,3794(3)	8,6984(4)
<i>b</i> /Å	15,203(3)	14,7755(4)	9,2612(4)
<i>c</i> /Å	16,326(3)	14,8284(4)	12,1460(6)
α /°	90	61,772(1)	72,758(3)
β /°	90,37(3)	86,415(2)	85,185(3)
γ /°	90	78,410(1)	63,822(3)
<i>V</i> /Å ³	2587,2(9)	2339,34(11)	837,38(7)
<i>Z</i>	4	1	1
ρ /g·cm ⁻³	1,321	1,291	1,223
μ /cm ⁻¹	2,86	4,04	0,71
Gemessene Reflexe	13936	26225	8926
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	4550/0,0867	10179/0,0264	3143/0,0564
<i>wR</i> ₂ (alle Daten, auf <i>F</i> ²) ^{a)}	0,1595	0,1820	0,1536
<i>R</i> _{<i>I</i>} (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0969	0,0655	0,0800
<i>s</i> ^{b)}	1,151	1,058	1,098
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0,401/-0,378	1,380/-0,965	0,249/-0,281
Absorption Korr. <i>T</i> _{min} / _{max}	0,6927/0,7456	0,6664/0,7456	0,6870/0,7456
CCDC No.	1580154	—	1580152

a) Definition der *R*-Indices: $R_1 = (\Sigma ||F_o| - |F_c||) / \Sigma |F_o|$; $wR_2 = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

b) $s = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

Fortsetzung Tabelle A1: Strukturdaten der in dieser Arbeit abgebildeten Molekülstrukturen.

Verbindung	<i>Z</i> , <i>Z</i> -27
Formel	C ₄₆ H ₃₆ N ₂
<i>M</i> /g·mol ⁻¹	616,77
<i>T</i> /°C	-140(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	10,1108(2)
<i>b</i> /Å	10,3562(2)
<i>c</i> /Å	18,0469(4)
α /°	104,671(1)
β /°	95,350(1)
γ /°	106,726(1)
<i>V</i> /Å ³	1722,35(6)
<i>Z</i>	2
ρ /g·cm ⁻³	1,189
μ /cm ⁻¹	0,69
Gemessene Reflexe	21402
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	7788/0,0253
<i>wR</i> ₂ (alle Daten, auf <i>F</i> ²) ^{a)}	0,1231
<i>R</i> _I (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0570
<i>s</i> ^{b)}	1,091
Restelektronendichte/e·Å ⁻³	0,145/-0,174
Absorption Korr. <i>T</i> _{min} / _{max}	0,7002/0,7456
CCDC No.	1497247

^{a)} Definition der *R*-Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$; $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)]/3$;

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.

6. Literaturverzeichnis

- [1] <https://www.vci.de/vci/downloads-vci/top-thema/daten-fakten-rohstoffbasis-der-chemischen-industrie.pdf>, Stand 30.11.2017, letzter Zugriff am 28.12.2017.
- [2] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [3] R. A. Sheldon, *Green Chem.* 2014, *16*, 950-963.
- [4] J.-P. Lange, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2007, *1*, 39-48.
- [5] (a) J. Klankermayer, S. Wesselbaum, K. Beydoun, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, *55*, 7296-7343; (b) H. Yang, C. Zhang, P. Gao, H. Wang, X. Li, L. Zhong, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Sci. Technol.* 2017, *7*, 4580-4598; (c) W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995, *34*, 2207-2221; (d) D.-K. Lee, D.-S. Kim, S.-W. Kim, *Appl. Organomet. Chem.* 2001, *15*, 148-150.
- [6] (a) W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* 2011, *40*, 3703-3727; (b) F. Liao, Y. Huang, J. Ge, W. Zheng, K. Tedsree, P. Collier, X. Hong, S. C. Tsang, *Angew. Chem.* 2011, *123*, 2210-2213; (c) S. Wesselbaum, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem.* 2012, *124*, 7617-7620.
- [7] (a) B. Trost, *Science* 1991, *254*, 1471-1477; (b) B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995, *34*, 259-281.
- [8] (a) R. A. Sheldon, *Chem. Ind. (London)* 1992, 903-906; (b) R. A. Sheldon, *J. Chem. Technol. Biot.* 1997, *68*, 381-388.
- [9] (a) *Summary of 1997 Award Entries and Recipients*, The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program,, EPA744-S-97-001, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC, 1997, p. 2; (b) V. Elango, M. A. Murphy, B. L. Smith, K. G. Davenport, G. N. Mott, G. L. Moss, *Pat.*, EP0284310 A1, 1992.
- [10] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in die technische Chemie*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, 2010.
- [11] (a) J. S. Yadav, A. Antony, T. S. Rao, B. V. Subba Reddy, *J. Organomet. Chem.* 2011, *696*, 16-36; (b) S. A. Ryken, L. L. Schafer, *Acc. Chem. Res.* 2015, *48*, 2576-2586; (c) K. A. Margrey, D. A. Nicewicz, *Acc. Chem. Res.* 2016, *49*, 1997-2006.
- [12] K. C. K. Swamy, A. S. Reddy, K. Sandeep, A. Kalyani, *Tetrahedron Lett.* 2018, *59*, 419-429.
- [13] (a) J. A. Goodwin, A. Aponick, *Chem. Commun.* 2015, *51*, 8730-8741; (b) A. Zhdanko, E. Maier Martin, *Chem. Eur. J.* 2014, *20*, 1918-1930.
- [14] X. Du, Z. Huang, *ACS Catalysis* 2017, *7*, 1227-1243.
- [15] (a) T. M. A. Al-Shboul, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* 2008, *11*, 1419-1421; (b) T. M. A. Al-Shboul, V. K. Pálfi, L. Yu, R. Kretschmer, K. Wimmer, R. Fischer, H. Görls, M. Reiher, M. Westerhausen,

- J. Organomet. Chem.* 2011, *696*, 216-227; (c) S. Härling, J. Greiser, T. M. A. Al-Shboul, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen, *Aust. J. Chem.* 2013, *66*, 1264-1273; (d) A. Bange Christine, R. Waterman, *Chem. Eur. J.* 2016, *22*, 12598-12605; (e) S. M. Härling, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* 2016, *55*, 10741-10750; (f) S. M. Härling, S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* 2017, *56*, 9255-9263.
- [16] A. Dondoni, A. Marra, *Eur. J. Org. Chem.* 2014, *2014*, 3955-3969.
- [17] F. Funke, U. Steinbrenner, M. Frauenkron, *Pat.*, WO2002000597, 2002.
- [18] B. W. Howk, E. L. Little, S. L. Scott, G. M. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.* 1954, *76*, 1899-1902.
- [19] V. Taglieber, W. Hoelderich, R. Kummer, W. D. Mross, S. Guenter, *Pat.*, US4929758 A, 1990.
- [20] (a) T. Heidemann, M. Sigl, *Pat.*, WO2009124924 A1, 2009; (b) T. Heidemann, J. Kehrner, *Pat.*, WO2010121974 A2, 2010.
- [21] (a) N. Nishina, Y. Yamamoto, *Top. Organomet. Chem.* 2013, *43*, 115-144; (b) L. Huang, M. Arndt, K. Gooßen, H. Heydt, L. J. Gooßen, *Chem. Rev.* 2015, *115*, 2596-2697; (c) C. Lepori, J. Hannedouche, *Synthesis* 2017, *49*, 1158-1167.
- [22] (a) A. Reznichenko, K. C. Hultsch, *Top. Organomet. Chem.* 2013, *43*, 51-114; (b) A. A. Trifonov, I. V. Basalov, A. A. Kissel, *Dalton. Trans.* 2016, *45*, 19172-19193.
- [23] J. A. Ober, *Mineral Commodity Summaries - US Geological Survey* 2018.
- [24] E. Nakamura, K. Sato, *Nat. Mater.* 2011, *10*, 158.
- [25] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie (Holleman-Wiberg)*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, 2007.
- [26] J. A. Wanklyn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1858, *108*, 67-79.
- [27] P. Schorigin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1908, *41*, 2711-2717.
- [28] W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1917, *50*, 262-274.
- [29] H. Abeljan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1872, *5*, 1027-1028.
- [30] P. Schorigin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1910, *43*, 1938-1942.
- [31] W. Schlenk, H. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1913, *46*, 4060-4061.
- [32] H. Gilman, R. V. Young, *J. Org. Chem.* 1936, *01*, 315-331.
- [33] J. A. Wanklyn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1866, *140*, 353-356.
- [34] V. Grignard, *Ann. Chim.* 1901, *24*, 433-490.
- [35] E. Beckmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1905, *38*, 904-906.
- [36] H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* 1926, *48*, 2463-2467.
- [37] K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, K. Hafner, *Chem. Ber.* 1956, *89*, 434-443.
- [38] E. O. Fischer, G. Stölzle, *Chem. Ber.* 1961, *94*, 2187-2193.
- [39] R. Zerger, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.* 1974, *80*, 7-17.
- [40] (a) M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, *40*, 2975-2977; (b) M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009, *635*, 13-32; (c) M. Westerhausen, J. Langer, S. Krieck, C. Glock, *Rev. Inorg. Chem.* 2011, *31*, 143-184; (d) T. P. Hanusa, E. J. Bierschenk, L. K. Engerer, K. A. Martin, N. R. Rightmire,

- in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)* (Ed.: K. Poeppelmeier), Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 1133-1187; (e) A. Torvisco, K. Ruhlandt-Senge, in *Alkaline-Earth Metal Compounds: Oddities and Applications* (Ed.: S. Harder), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 1-27; (f) M. Westerhausen, A. Koch, H. Görls, S. Krieck, *Chem. Eur. J.* 2017, *23*, 1456-1483.
- [41] (a) S. Krieck, M. Westerhausen, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011; (b) R. Rochat, M. J. Lopez, H. Tsurugi, K. Mashima, *ChemCatChem* 2016, *8*, 10-20.
- [42] (a) T. P. Hanusa, *Polyhedron* 1990, *9*, 1345-1362; (b) A. Torvisco, A. Y. O'Brien, K. Ruhlandt-Senge, *Coord. Chem. Rev.* 2011, *255*, 1268-1292.
- [43] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* 1976, *A32*, 751-767.
- [44] (a) J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, H. Hope, *Organometallics* 2003, *22*, 4933-4937; (b) M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, L. Yu, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* 2007, *13*, 6292-6306; (c) R. E. Mulvey, V. L. Blair, W. Clegg, A. R. Kennedy, J. Klett, L. Russo, *Nat. Chem.* 2010, *2*, 588-591.
- [45] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Ed., Wiley, New York, 1980.
- [46] (a) R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1937, *231*, 121-135; (b) R. Juza, H. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1963, *324*, 278-286.
- [47] R. Juza, *Angew. Chem.* 1964, *76*, 290-300.
- [48] M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* 1998, *176*, 157-210.
- [49] (a) R. Grüning, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* 1977, *137*, 101-111; (b) R. D. Rogers, J. L. Atwood, R. Grüning, *J. Organomet. Chem.* 1978, *157*, 229-237; (c) K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* 1990, *29*, 1584-1586.
- [50] H. Bürger, C. Forker, J. Goubeau, *J. Monatsh. Chem.* 1965, *96*, 597-601.
- [51] L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* 1986, *39*, 1337-1345.
- [52] (a) D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. A. Malik, M. Motevalli, R. Mösele, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* 1990, *9*, 2959-2964; (b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1141-1142; (c) F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 724-726; (d) M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* 1991, *30*, 96-101.
- [53] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991, *604*, 127-140.
- [54] (a) P. S. Tanner, D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Polyhedron* 1995, *14*, 331-333; (b) E. D. Brady, S. C. Chmely, K. C. Jayaratne, T. P. Hanusa, V. G. Young, *Organometallics* 2008, *27*, 1612-1616.
- [55] M. Westerhausen, S. Krieck, J. Langer, T. M. A. Al-Shboul, H. Görls, *Coord. Chem. Rev.* 2013, *257*, 1049-1066.

-
- [56] B. A. Hernandez-Sanchez, T. J. Boyle, C. M. Baros, L. N. Brewer, T. J. Headley, D. R. Tallant, M. A. Rodriguez, B. A. Tuttle, *Chem. Mat.* 2007, **19**, 1459-1471.
- [57] L. T. Wendell, J. Bender, X. He, B. C. Noll, K. W. Henderson, *Organometallics* 2006, **25**, 4953-4959.
- [58] (a) M. F. Lappert, *Metal amide chemistry*, Wiley, Chichester, U.K., 2009; (b) D. L. Kays, *Chem. Soc. Rev.* 2015; (c) M. P. Coles, *Coord. Chem. Rev.* 2015, **297-298**, 2-23.
- [59] (a) M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991, **606**, 177-190; (b) D. Yang, Y. Ding, H. Wu, W. Zheng, *Inorg. Chem.* 2011, **50**, 7698-7706; (c) F. M. Younis, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2013, **639**, 19-21.
- [60] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Synthesis* 2007, **2007**, 725-730.
- [61] A. Steiner, D. Stalke, *Inorg. Chem.* 1995, **34**, 4846-4853.
- [62] (a) B. A. Vaartstra, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 1991, **30**, 121-125; (b) R. L. Kuhlman, B. A. Vaartstra, K. G. Caulton, P. S. Tanner, T. P. Hanusa, in *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., 2007, pp. 8-10.
- [63] (a) W. Vargas, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* 2002, **41**, 5602-5608; (b) K.-C. Yang, C.-C. Chang, J.-Y. Huang, C.-C. Lin, G.-H. Lee, Y. Wang, M. Y. Chiang, *J. Organomet. Chem.* 2002, **648**, 176-187; (c) C. Loh, C. Glock, S. Ziemann, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen, *Z. Naturforsch.* 2013, **68b**, 518-532.
- [64] J. Langer, S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 5741-5744.
- [65] (a) J. Langer, M. Gärtner, R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* 2007, **10**, 1001-1004; (b) J. Langer, S. Krieck, H. Görls, G. Kreisel, W. Seidel, M. Westerhausen, *New J. Chem.* 2010, **34**, 1667-1677; (c) J. Langer, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* 2010, **29**, 2034-2039.
- [66] S. Harder, S. Müller, E. Hübner, *Organometallics* 2004, **23**, 178-183.
- [67] K. Izod, P. G. Waddell, *Organometallics* 2015, **34**, 2726-2730.
- [68] M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, P. A. Procopiou, *Chem. Eur. J.* 2008, **14**, 11292-11295.
- [69] A. Koch, M. Wirgenings, S. Krieck, H. Görls, G. Pohnert, M. Westerhausen, *Organometallics* 2017, **36**, 3981-3986.
- [70] B. M. Wolf, C. Stuhl, C. Maichle-Mössmer, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, **140**, 2373-2383.
- [71] M. A. Guino-o, A. Torvisco, W. Teng, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chim. Act.* 2012, **389**, 122-130.
- [72] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6., überarb. Aufl., Teubner, Wiesbaden, 2008.
- [73] B. Conway, D. V. Graham, E. Hevia, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* 2008, 2638-2640.
-

- [74] C. Unkelbach, D. F. O'Shea, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, *53*, 553-556.
- [75] M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* 1967, *8*, 9-16.
- [76] D. R. Armstrong, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Dalton. Trans.* 2013, *42*, 3704-3711.
- [77] (a) C. Glock, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* 2008, *48*, 394-399; (b) W. Clegg, B. Conway, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, L. Russo, J. Sassmannshausen, T. Tuttle, *Chem. Eur. J.* 2009, *15*, 10702-10706; (c) C. Glock, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chim. Act.* 2011, *374*, 429-434.
- [78] (a) D. R. Armstrong, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Chem. Eur. J.* 2011, *17*, 8820-8831; (b) R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, *52*, 11470-11487.
- [79] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, G. Kociok-Köhn, P. A. Procopiou, *Inorg. Chem.* 2008, *47*, 7366-7376.
- [80] A. M. Johns, S. C. Chmely, T. P. Hanusa, *Inorg. Chem.* 2009, *48*, 1380-1384.
- [81] C. Glock, F. M. Younis, S. Ziemann, H. Görls, W. Imhof, S. KriECK, M. Westerhausen, *Organometallics* 2013, *32*, 2649-2660.
- [82] C. Glock, H. Gorls, M. Westerhausen, *Dalton. Trans.* 2011, *40*, 8108-8113.
- [83] R. P. Davies, *Inorg. Chem. Commun.* 2000, *3*, 13-15.
- [84] A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *J. Organomet. Chem.* 2002, *648*, 288-292.
- [85] X. He, B. C. Noll, A. Beatty, R. E. Mulvey, K. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126*, 7444-7445.
- [86] (a) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* 1998, *27*, 339-346; (b) R. Kennedy Alan, E. Mulvey Robert, B. Rowlings René, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, *37*, 3180-3183; (c) R. Armstrong David, R. Kennedy Alan, E. Mulvey Robert, B. Rowlings René, *Angew. Chem.* 1999, *111*, 231-233.
- [87] R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* 2001, 1049-1056.
- [88] (a) C. Andrews Philip, R. Kennedy Alan, E. Mulvey Robert, L. Raston Colin, A. Roberts Brett, B. Rowlings René, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, *39*, 1960-1962; (b) C. Andrikopoulos Prokopis, R. Armstrong David, R. Kennedy Alan, E. Mulvey Robert, T. O'Hara Charles, B. Rowlings René *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, *2003*, 3354-3362; (c) M. Westerhausen, *Dalton. Trans.* 2006, 4755-4768; (d) A. J. Martinez-Martinez, D. R. Armstrong, B. Conway, B. J. Fleming, J. Klett, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, C. T. O'Hara, *Chem. Sci.* 2014, *5*, 771-781.
- [89] N. S. Kozlov, B. Dinaburskaya, T. Rubina, *J. Gen. Chem. USSR* 1936, *6*, 1341.
- [90] J. A. Loritsch, R. R. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* 1939, *61*, 1462-1463.
- [91] E. Mutschler, G. Geisslinger, H. K. Kroemer, S. Menzel, P. Ruth, *Mutschler Arzneimittelwirkungen: Pharmakologie, Klinische Pharmakologie, Toxikologie*, 10. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 2013.
- [92] B. Schlummer, J. F. Hartwig, *Org. Letters* 2002, *4*, 1471-1474.

- [93] M. Patel, R. K. Saunthwal, A. K. Verma, *Acc. Chem. Res.* 2017, *50*, 240-254.
- [94] T. M. Nguyen, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, *135*, 9588-9591.
- [95] T. E. Müller, M. Grosche, E. Herdtweck, A.-K. Pleier, E. Walter, Y.-K. Yan, *Organometallics* 2000, *19*, 170-183.
- [96] L. Ackermann, A. Althammer, *Synlett* 2006, *2006*, 3125-3129.
- [97] (a) K. D. Hesp, M. Stradiotto, *ChemCatChem* 2010, *2*, 1192-1207; (b) S. Takano, T. Kochi, F. Kakiuchi, *Organometallics* 2016, *35*, 4112-4125.
- [98] M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 9546-9547.
- [99] P. Cao, J. Cabrera, R. Padilla, D. Serra, F. Rominger, M. Limbach, *Organometallics* 2012, *31*, 921-929.
- [100] R. A. Widenhoefer, X. Han, *Eur. J. Org. Chem.* 2006, *2006*, 4555-4563.
- [101] J. Chen, Z. Lu, *Org. Chem. Front.* 2018, *5*, 260-272.
- [102] M. Villa, A. Jacobi von Wangelin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, *54*, 11906-11908.
- [103] H. Shigehisa, N. Koseki, N. Shimizu, M. Fujisawa, M. Niitsu, K. Hiroya, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, *136*, 13534-13537.
- [104] H. Tafazolian, J. A. R. Schmidt, *Chem. Eur. J.* 2017, *23*, 1507-1511.
- [105] M. T. Pirnot, Y.-M. Wang, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, *55*, 48-57.
- [106] J. G. Taylor, N. Whittall, K. K. Hii, *Org. Letters* 2006, *8*, 3561-3564.
- [107] J. Koller, R. G. Bergman, *Organometallics* 2010, *29*, 5946-5952.
- [108] O. S. Nayal, M. S. Thakur, M. Kumar, S. Sharma, N. Kumar, *Adv. Synth. Catal.* 2016, *358*, 1103-1109.
- [109] S. W. Youn, S. S. Jang, S. R. Lee, *Tetrahedron* 2016, *72*, 4902-4909.
- [110] A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, *110*, 6738-6744.
- [111] C. S. Sevov, J. Zhou, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, *136*, 3200-3207.
- [112] (a) R. L. Cowan, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, *111*, 4750-4761; (b) M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, *118*, 4206-4207.
- [113] F. Pohlki, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, *40*, 2305-2308.
- [114] L. Ackermann, R. G. Bergman, R. N. Loy, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *125*, 11956-11963.
- [115] S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* 2004, *37*, 673-686.
- [116] S. I. Karmel, J. R. Batrice, S. M. Eisen, *Inorganics* 2015, *3*, 392-428.
- [117] M. R. Gagne, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, *111*, 4108-4109.
- [118] A. Motta, G. Lanza, I. L. Fragalà, T. J. Marks, *Organometallics* 2004, *23*, 4097-4104.
- [119] M. R. Gagne, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, *114*, 275-294.
- [120] S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, *43*, 2714-2718.
- [121] M. R. Crimmin, M. Arrowsmith, A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 9670-9685.

- [122] (a) M. R. Crimmin, I. J. Casely, M. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127*, 2042-2043; (b) S. Harder, *Chem. Rev.* 2010, *110*, 3852-3876; (c) C. Brinkmann, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134*, 2193-2207.
- [123] W. Schlenk, W. Schlenk, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1929, *62*, 920-924.
- [124] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *Proc. R. Soc. A* 2010, *466*, 927-963.
- [125] (a) M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Chem. Commun.* 2003, 48-49; (b) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* 2004, *43*, 6717-6725; (c) M. Arrowsmith, M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, P. A. Procopiou, *Organometallics* 2011, *30*, 1493-1506.
- [126] J. Jenter, R. Köppe, P. W. Roesky, *Organometallics* 2011, *30*, 1404-1413.
- [127] B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* 2013, *19*, 13445-13462.
- [128] S. R. Neal, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Organomet. Chem.* 2011, *696*, 228-234.
- [129] (a) S. Datta, P. W. Roesky, S. Blechert, *Organometallics* 2007, *26*, 4392-4394; (b) S. Datta, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* 2008, *27*, 1207-1213.
- [130] (a) J. S. Wixey, B. D. Ward, *Chem. Commun.* 2011, *47*, 5449-5451; (b) X. Zhang, J. Emge Thomas, C. Hultsch Kai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, *51*, 394-398.
- [131] C. Glock, H. Görls, M. Westerhausen, *Chem. Commun.* 2012, *48*, 7094-7096.
- [132] F. M. Younis, S. Kriek, H. Gorls, M. Westerhausen, *Dalton. Trans.* 2016, *45*, 6241-6250.
- [133] F. M. Younis, S. Kriek, T. M. A. Al-Shboul, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* 2016, *55*, 4676-4682.
- [134] F. M. Younis, S. Kriek, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* 2015, *34*, 3577-3585.
- [135] T. M. A. Al-Shboul, S. Ziemann, H. Görls, T. M. A. Jazzazi, S. Kriek, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018, *2018*, 1563-1570.
- [136] (a) L. Canali, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* 1999, *28*, 85-93; (b) J. Wezenberg Sander, W. Kleij Arjan *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, *47*, 2354-2364; (c) R. M. Clarke, K. Herasymchuk, T. Storr, *Coord. Chem. Rev.* 2017, *352*, 67-82.
- [137] P. D. Knight, G. Clarkson, M. L. Hammond, B. S. Kimberley, P. Scott, *J. Organomet. Chem.* 2005, *690*, 5125-5144.
- [138] L. Clowes, M. Walton, C. Redshaw, Y. Chao, A. Walton, P. Elo, V. Sumerin, D. L. Hughes, *Catal. Sci. Technol.* 2013, *3*, 152-160.
- [139] S. M. Abu-el-wafa, F. M. Ashmawy, R. M. Issa, C. A. McAuliffe, R. V. Parish, *Inorg. Chim. Act.* 1985, *96*, L25-L27.
- [140] I. J. Munslow, K. M. Gillespie, R. J. Deeth, P. Scott, *Chem. Commun.* 2001, 1638-1639.

-
- [141] J. A. Connor, M. Charlton, D. C. Cupertino, A. Lienke, M. McPartlin, I. J. Scowen, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996, 2835-2838.
- [142] P. R. Woodman, I. J. Munslow, P. B. Hitchcock, P. Scott, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999, 4069-4076.
- [143] K. Matsumoto, B. Saito, T. Katsuki, *Chem. Commun.* 2007, 3619-3627.
- [144] B. Saito, H. Egami, T. Katsuki, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, *129*, 1978-1986.
- [145] R. Tan, Y. Dong, M. Peng, W. Zheng, D. Yin, *Appl. Catal. A: General* 2013, *458*, 1-10.
- [146] O. M. Cabarcos, C. J. Weinheimer, J. M. Lisy, *J. Chem. Phys.* 1998, *108*, 5151-5154.
- [147] S. Ziemann, S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2015, *641*, 2140-2146.
- [148] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, X.-H. Wei, *Dalton. Trans.* 2006, 1181-1187.
- [149] S. Daniele, C. Drost, B. Gehrhus, S. M. Hawkins, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. G. Merle, S. G. Bott, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2001, 3179-3188.
- [150] P. B. Hitchcock, Q. Huang, M. F. Lappert, X.-H. Wei, M. Zhou, *Dalton. Trans.* 2006, 2991-2997.
- [151] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *Journal of Applied Crystallography* 2008, *41*, 466-470.
- [152] C. Glock, H. Görls, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 5288-5298.
- [153] Y. Su, Y. Zhao, J. Gao, Q. Dong, B. Wu, X.-J. Yang, *Inorg. Chem.* 2012, *51*, 5889-5896.
- [154] M. Á. Fuentes, A. Zabala, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, *Chem. Eur. J.* 2016, *22*, 14968-14978.
- [155] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* 2007, *26*, 1077-1083.
- [156] M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, H. Görls, D. Walther, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* 2007, *46*, 5118-5124.
- [157] (a) J. M. Murphy, J. D. Lawrence, K. Kawamura, C. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 13684-13685; (b) Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 16069-16079; (c) S. Robinson, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Chem. Commun.* 2012, *48*, 5769-5771; (d) I. L. Fedushkin, O. V. Markina, A. N. Lukoyanov, A. G. Morozov, E. V. Baranov, M. O. Maslov, S. Y. Ketkov, *Dalton. Trans.* 2013, *42*, 7952-7961.
- [158] (a) R. K. Bartlett, H. S. Turner, R. J. Warne, M. A. Young, I. J. Lawrenson, *J. Chem. Soc. A* 1966, 479-500; (b) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 9201-9203; (c) S. A. Solomon, A. Del Grosso, E. R. Clark, V. Bagutski, J. J. W. McDouall, M. J. Ingleson, *Organometallics* 2012, *31*, 1908-1916; (d) T.-P. Lin, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, *135*, 15310-15313.
-

- [159] T. Ruman, A. Kuśnierz, A. Jurkiewicz, A. Leś, W. Rode, *Inorg. Chem. Commun.* 2007, *10*, 1074-1078.
- [160] H. F. Stewart, D. G. Koepsell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, *92*, 846-853.
- [161] V. M. Jiménez-Pérez, M. Ibarra-Rodríguez, B. M. Muñoz-Flores, A. Gómez, R. Santillan, E. Hernández Fernadez, S. Bernès, N. Waksman, R. Ramírez Duron, *J. Mol. Struct.* 2013, *1031*, 168-174.
- [162] T. K. Panda, H. Kaneko, K. Pal, H. Tsurugi, K. Mashima, *Organometallics* 2010, *29*, 2610-2615.
- [163] S. Robinson, E. S. Davies, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Dalton. Trans.* 2014, *43*, 4351-4360.
- [164] T. Janes, M. Xu, D. Song, *Dalton. Trans.* 2016, *45*, 10672-10680.
- [165] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.* 2007, *63*, m2289.
- [166] W. Clegg, L. Horsburgh, R. E. Mulvey, M. J. Ross, R. Rowlings, V. Wilson, *Polyhedron* 1998, *17*, 1923-1930.
- [167] B. Gao, D. Zhao, X. Li, Y. Cui, R. Duan, X. Pang, *RSC Adv.* 2015, *5*, 440-447.
- [168] S. Ziemann, S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* 2018, *37*, 924-933.
- [169] H.-O. Fröhlich, M. Freitag, M. Kämmerer, R. Stockmann, *Z. Chem.* 1974, *14*, 412-413.
- [170] C. Loh, S. Seupel, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen, *Organometallics* 2014, *33*, 1480-1491.
- [171] M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* 2007, *104*, 6908-6914.
- [172] J. Langer, S. Krieck, R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010, *636*, 1190-1198.
- [173] (a) B. Wei, L. Liu, W. X. Zhang, Z. Xi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, *56*, 9188-9192; (b) A. R. Kennedy, J. G. MacLellan, R. E. Mulvey, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2003, *59*, m302-m303.
- [174] J. A. Marsella, *J. Organomet. Chem.* 1991, *407*, 97-105.
- [175] J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6th edn, Wiley, New York, 2007.
- [176] B. J. Esselman, F. L. Emmert, A. J. Wiederhold, S. J. Thompson, L. V. Slipchenko, R. J. McMahon, *J. Org. Chem.* 2015, *80*, 11863-11868.
- [177] (a) W. Hübel, R. Merényi, *Chem. Ber.* 1963, *96*, 930-943; (b) T. Sugihara, A. Wakabayashi, Y. Nagai, H. Takao, H. Imagawa, M. Nishizawa, *Chem. Commun.* 2002, 576-577; (c) D. Wasserfallen, G. Mattersteig, V. Enkelmann, K. Müllen, *Tetrahedron* 2006, *62*, 5417-5420; (d) K. Yamamoto, H. Nagae, H. Tsurugi, K. Mashima, *Dalton. Trans.* 2016, *45*, 17072-17081.
- [178] F. Ortu, G. J. Moxey, A. J. Blake, W. Lewis, D. L. Kays, *Inorg. Chem.* 2013, *52*, 12429-12439.

- [179] (a) Z. Otwinowski, W. Minor, in *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Academic Press, 1997, pp. 307-326; (b) R. Hooft, *COLLECT, Data Collection Software*, Nonius B.V., Netherlands, 1998; (c) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 2008, *64*, 112-122.
- [180] A. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* 2009, *65*, 148-155.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den

Steffen Ziemann